This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**Über dieses Buch**

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

**Nutzungsrichtlinien**

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

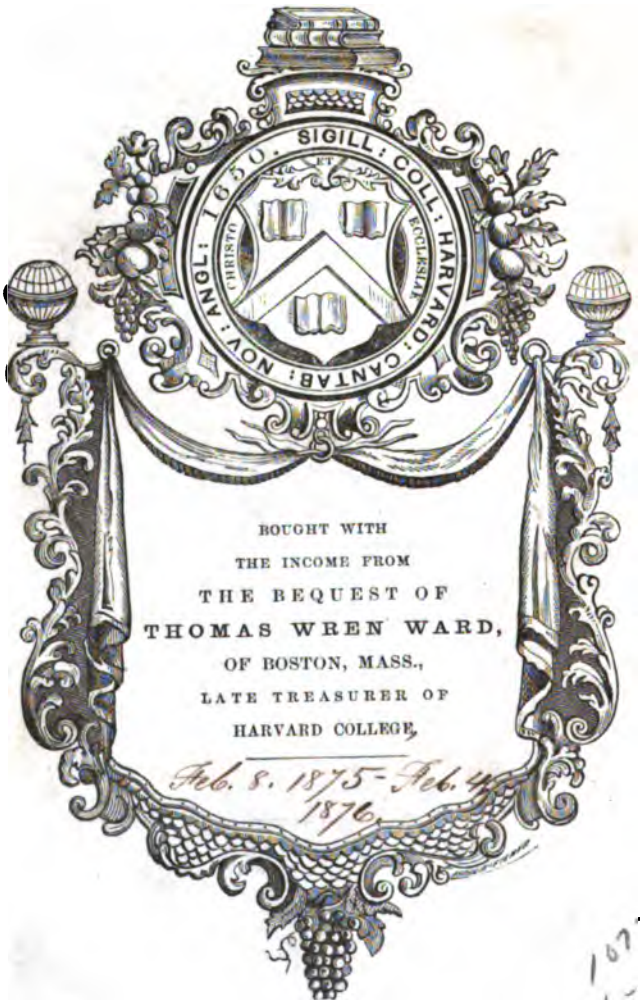
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

**Über Google Buchsuche**

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

WIDENER LIBRARY
HX HCNT 2

Bd June 1876.




SCIENCE CENTER LIBRARY

# CHEMISCHES

# CENTRAL-BLATT.

## REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMACEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

DRITTE FOLGE. VI. JAHRGANG.

NEBST SYSTEMATISCHER INHALTS-UEBERSICHT, SACH- UND AUTORENREGISTER.

LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1875.

SCIENCE CENTER LIBRARY

Ward Fund.
Feb. 8, 1875—
Feb. 4, 1876.

1672
6-14

# Systematisches Register.

## I. Allgemeines und Physikalisches.

### Allgemeines.

Farbenveränderungen beim Funkeln der Sterne (Montigny) 1. Theorie der Orgelpfeifen (Schneebeli) 1. Anwendung der lebend. Kraft in der mechan. Wärmetheorie (Fritsch) 17. Kinetische Atomistik (Lasswitz) 17. Brechungsquotient der Luft (v. Lang) 17. Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten (Streintz) 17. Brechungscoeficienten des Cymols, Benzols u. einiger Thymolderivate (Pisati und Paterno) 81. Lösungsfiguren an Krystallflächen (Baumhauer) 113. Einfluss der Temperatur auf die Ausflussgeschwindigkeit von Wasser in Röhren (Meyer) 129. Elastische Nachwirkung bei der Torsion (Neesen) 129. Winkelmessung (Matern) 161. Gewichte von Bergkrystall (Stern) 161. Schallgeschwindigkeit des Wassers in Röhren (Dvorák) 161. Anziehung und Abstossung durch Strahlung (Crookes) 177. Verhalten der Lösungen einiger Substanzen zu polarisirtem Lichte (Hesse) 225. Apparat zum Photographiren des Spectrums (Vogel) 225. Wahl des Querschnittes von Blitzableitern (Nippoldt) 225. Helmholtz'sche Vocallehre (v. Quanten) 241. Scheinbare Adhäsion (Stefan) 241. Interferenzerscheinung an bestäubten Spiegeln (Seculic) 241. Theorie der Galvanometer (Weber) 241. Abhängigkeit der Farbenempfindung von der Zeit (Kunkel) 289. Drehungsvermögen des Quarzes (v. Lang) 306. Bilder sphärischer Spiegel und Linsen (Bauer) 321. Uebergangswiderstand an den Berührungsstellen metallischer Leiter (Müller) 321. Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten (Meyer) 321. Scheinbarer Ort eines in einem dichteren Medium befindlichen Lichtpunktes (Bauer) 337. Helmholtz'sche Vocallehre (v. Quanten) 337. Schwingungen starrer Körper (Rood) 353. Abkühlung des Glases (Schott) 353. Variationstöne (v. Dvorák) 353. Elektroskopische Notiz (*Poggendorff*) 353. $\alpha$, das Symbol für die sogenannte Rotationskraft der Substanzen (Hesse) 369. Modification der herrschenden Gastheorie (Puschl) 440. Mariotte'sches Gesetz (Siljeström; Mendelejeff) 449. Temperaturveränderungen beim Uebergange des elektrischen Stromes von einem Metalle zum anderen (Buff) 465. Isodynamische Flächen um einen lothrechten Magnetstab (Thalen) 465. Wärmevertheilung im Normalspectrum (Lundquist) 481. Best. des Schmelzpunktes (Piccard) 481. Ableitungsstellen in telegraphischen Leitungen (Schaak) 481. Verhalten gewisser fluorescirender Körper zum Ricinusöle (Horner) 481. Plasticität des Eises (Pfaff) 481. Beitrag zur Moleculartheorie (Handl) 529. Plötzliches Springen von Gläsern (Hagenbach) 546. Einwände gegen das Weber'sche Gesetz (Neumann) 561. Verlauf des Polarisationsstromes (Bernstein) 561. Vergleichung zweier tönenden Luftsäulen (Bresina) 561. Hartglas (de Luynes u. Feil) 593. Physikal. Eigenschaften der Körper im flüssigen und gasförmigen Zustande (Andrews) 593. Elastische Nachwirkung (Kohlrausch) 641. Bildung des Hagels (Faye) 641. Hygrometrische Diffusion (Dufour) 641. Fluorescenzverhältnisse gewisser Kohlenwasserstoffverbindungen (Morton) 642. Tonhöhen der Transversalschwingungen poröser Gypsstäbe (Müller) 642. Neue Eigenschaft der Luft (Coulier) 657. Construction von Blitzableitern (Schaak) 674. Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten (Streintz) 641 Abhängigkeit der inneren Reibung der Gase von der Temperatur (Obermayer) 705. Bestimmung der Löslichkeit (Meyer) 705. Untersuchung über das Sieden (Gernez) 720. Theorie der Schallbildung (Stern) 721. Luftdämpfung für analytische Waagen (Arzberger) 769. Bildung des Hagels (Planté) 801.

### Gase.

Verhalten gesättigter Dämpfe (Puschl) 33. Diffusion der Gase durch die Wandung von Seifenblasen (Müller) 97. Latente Wärme der Dämpfe (Puschl,) 209. Durchgang der Gase durch Flüssigkeitslamellen (Exner) 449. Verh. gesättigter Dämpfe (Puschl) 449. Durchgang der Gase durch Flüssigkeitslamellen (Exner) 545. Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase (Kundt und Warburg) 545. Best. der Dielektricitätsconstante einiger Gase (Boltzmann) 561.

## Flüssigkeiten.

Wärmeleitungsvermögen v. Flüssigkeiten (Winkelmann) 129. Dichtigkeitsmaximum des Wassers (Puschl) 545. Sieden der Flüssigkeiten (Tomlinson) 593.

## Wärme.

Wärmeableitungsfähigkeit verschiedener Bodenarten (v. Littrow) 129. Volumveränderung des Kautschuks durch Wärme (Puschl) 145. Best. des mechanischen Wärmeäquivalentes (Puluj) 289. Veränderlichkeit der Tagestemperatur (Hann) 305. Best. der Schmelztemperatur organ. Körper (Wolff) 433. Siedepunkte der Chlorcalciumlösungen bei verschiedener Concentration (Hammerl) 513. Wärmeleitung in Gasen (Stefan) 529. Bestimm. des mechanischen Wärmeäquivalentes (Puluj) 529. Latente Schmelzwärme des Schwefelsäuredihydrates (Hammerl) 530. Thermische Ausdehnungscoëfficienten der Körper (Puschl) 561. Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase (Kundt u. Warburg) 642. Künstliche Erzeugung von Kälte u. Eis (Meidinger) 689. Temperatur der Wasserdämpfe aus siedenden Salzlösungen (Pfaundler) 689. Wärmecapacität der Gase (Naumann) 689. Mechanische Wärmetheorie (Fabian) 736. Künstliche Erzeugung von Kälte und Eis (Meidinger) 736. Wärmeerscheinungen beim Lösen des salpeters. Ammoniaks in Wasser (Tollinger) 753. Mechan. Wärmeäquivalent (Puluj) 754. Wärmegleichgewicht von Gasen (Boltzmann) 754. Wärmeleitung der Gase (Boltzmann) 754. Reibung u. Wärmeleitung verdünnter Gase (Kundt u. Warburg) 754. Künstl. Erzeugung von Kälte u. Eis (Meidinger) 801.

Ausdehnung des Quecksilbers (Wüllner) 17. Ausdehnung des Phosphors (Pisati und de Franchis) 81. Ausdehnung der festen Körper (Handl) 449.

Verhältniss der spec. Wärme bei constantem Druck und bei constantem Volumen (Müller) 178. Spec. Wärme des Quecksilbergases (Kundt u. Warburg) 577.

## Elektricität.

Messung der elektromot. Kraft Volta'scher Säulen (Crova) 17. Gesetze der magnetischen u. elektrischen Kräfte (Stefan) 65. Elektrodynamischer Versuch (Lippich) 113. Theorie der Elektricität (Edlund) 113. Stromleitung durch Schwefelmetalle (Braun) 130. Elektrodynamik (Helmholtz) 130. Gleiten elektrischer Funken (Antolik) 145. Elektrisches Leitungsvermögen der Chloride von den Alkalien und alkalischen Erden (Kohlrausch und Grotrian) 145. Verhalten leitender Körper unter dem Einfluss elektrischer Kräfte (Boltzmann) 161. Grundgesetze der elektrodynamischen Wirkungen (Moutier) 209. Wesen der Elektricität (Baumgartner) 225. Elektrisches Leitungsvermögen der Chloride von den Alkalien und alkalischen Erden (Kohlrausch und Grotrian) 241. Leitungsfähigkeit der Haloidverbindungen des Bleies (Wiedemann) 241. Elektricitätsleitung in Elektrolyten (Beetz) 321. Elektrodynamik (Zöllner) 321. Unpolarisirbare Elektroden (Oberbeck) 321. Ströme der Elektrisirmaschinen (Rosetti) 337. Unipolare Elektricitätsleitung durch Gasschichten von verschiedener Leitungsfähigkeit (Braun) 337. Elektrischer Leitungswiderstand der Luft (Oberbeck) 465. Nachweis der Extraströme (Fuchs) 465. Wirkung des elektrischen Stromes auf geschmolzene Amalgame u. Legirungen (Obach) 497. Alternationen der Elektricität (Fuchs) 561 Elektrodynamische Wirkung des Polarisationsstromes (Schiller u. Colley) 561. Erscheinungen der Elektricität u. Capillarität (Lippmann) 593. Anwendung der Stimmgabel in der elektrischen Telegraphie (La Cour) 674. Umwandlung elektrischer Ströme niederer Spannung in disruptive Entladungen höherer Spannung (Holtz) 674. Elektrolyse (Lieben und Janecsek) 705. Leitungsfähigkeit des krystallinischen Selens (Siemens) 721. Bewegung der Elektricität in Körpern von molecularer Constitution (Weber) 736.

Galvan. Leitungswiderstand (Hawig) 17. Galvan. Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze (Braun) 241. Galvanischer Leitungswiderstand (Edlund) 754.

Fortpflanzungsdauer magnetischer Fernwirkungen (Herwig) 1. Elektr. Ströme (Quincke) 1. Nadel Inclinatorien (Braun) 1. Inductionswirkungen von Magnetstäben (Külp) 1. Elektromagnet Drehversuch (Herwig) 17. Stahlmagnete (Holtz) 145. Verhältniss des temporären Magnetismus zur magnetisirenden Kraft (Bömstein) 321. Best. des Diamagnetismus (Töpler) 337. Auffindung der Pole eines Stabmagnetes (Müller) 337. Gesetze der magnetischen und elektrischen Kräfte in magnet. u. dielektr. Mitteln (Stefan) 449. Anziehungs- und Abreissungszeit der Elektromagnete (Schneebeli) 481. Neue Quelle des Magnetismus (Tommasi) 481. Permanent magnetische Momente der Magnetstäbe (Külp) 545. Einfl. der Textur des Eisens auf dessen Magnetismus (Külp) 545. Magnetismus von Stahlstäben (Fromme) 545. Magnetische Eigenschaften des elektrolytisch dargestellten Eisens (Beetz) 561. Sonderbarer Fall von Magnetisirung (Jamin) 561. Magnetisches Verhalten des Cobaltes in erhöhter Temperatur (Barrett) 673. Anziehungs- u. Abstossungszeit der Elektromagnete (Schneebeli) 705. Neue Quelle des Magnetismus (Tommasi) 752.

Thermoelektr. Studien (Budde) 17. Thermoelektr. Verhalten von Metallen beim Schmelzen und Erstarren (v. Fitz Gerald-Minarelli) 273. Thermoelektrische Säule (Clamond) 497.

## Licht.

Anwendung des Stickoxyd-Schwefelkohlenstofflichtes zu photogr. Zwecken (Sell) 17. Flammen des Schwefels und anderer Lichtquellen (Riche u. Bardy) 130. Abnorme Wirkung mancher Farbstoffe auf die Lichtempfindlich-

keit photographischer Platten (Vogel) 178. Geschwindigkeit des Lichtes u. Parallaxe der Sonne (Cornu) 321. Theorie leuchtender Flammen (Heumann) 497. Flammentheorie (Heumann; Chevreul) 577. Wirkung der Abkühlung auf das Leuchten der Flamme (Guthrie) 673. Optisches Phänomen (Devic) 721. Optische Constante (Gibbs) 721. Binoculares Sehen (Emsmann) 754.

Fluorescenz (Lubarsch) 65. Reflexion des Lichtes an der Vorder- und Hinterfläche einer Linse (Krebs) 113. Phasenveränderung des Lichtes (Glan) 561.

Brechung des Lichtes (Wernicke) 465.

Schiefer Durchgang von Strahlenbündeln durch Linsen (Hermann) 65. Kohlenstoffspectrum (Watts) 65. Theorie der anomalen Dispersion (Helmholtz) 81. Absorptionsspectra der Chlorophyllfarbstoffe (Pringsheim) 81. Kohlenstoff u. Kohlenwasserstoff im Spectroskope (Watts) 145. Spectrum des Schwefelkohlenstoffs (Attfield) 145. Spectren der Gase (Wüllner) 161. Gasspectren (Goldstein) 161. Spectrum der Sell'schen Schwefelkohlenstofflampe (Vogel) 161. Gang der Lichtstrahlen durch ein Spectroskop (Hoorweg) 321. Theorie der anomalen Dispersion (Helmholtz) 337. Spectrum des Zodiakallichtes (Wright) 353. Spectralanalyt. Untersuchungen (Bunsen) 561. Diffractionsphänomene von Kreisgittern (Soret) 721. Diffraction von Gittern (Cornu) 721. Photograph. Spectralbeobachtungen (Vogel) 754. Studium kalter Streifen dunkler Spectren (Desains u. Aymont) 754.

Rotationsvermögen des Mannits (Bouchardat) 130.

Chem. Wirkung des Sonnenspectrums auf Silberhaloidsalze (Vogel) 1. Einw. von Licht auf einige Vanadverbindungen (Gibbons) 97. Zersetzung des Xanthophylls der Pflanzen durch Lichtstrahlen (Wiesner) 113.

## Apparate.

Wasserluftpumpe (Richards) 33. Hipp'scher Fallapparat (Schneebeli) 33. Selbstregulirende elektrische Lampe (v. Hefner-Alteneck; Siemens und Halske) 81. Luftcompressionsmaschine (Rigo) 81. Selbstthätiges Quecksilberventil (Gawalovski) 113. Universalmeteorograph für Solitär-Observatorien (v. Baumhauer) 145. Aneroidbarometer (Schreiber) 145. Neue Wasserluftpumpe (Arzberger u. Zulkowsky) 353. Neues empfindl. Differentialthermometer (Mendelejeff) 353. Tausendtheilige Thermometerscala (Williams) 401. Kautschukventil (Hoffmann) 433. Druckthermometer (Mitscherlich) 673. Filtrirgestelle (Schwarz) 721. Pyrometer (Schwarz) 801. Verbesserte Waage mit Balken aus Aluminium (Fr. richs) 801.

Neues Ocular (Krüss) 113. Polarisationsapparat (Mach) 736. Mikrometer für Spectralanalyse (Watts) 754.

Erzeugung sehr niedriger Temperaturen durch die Carré'schen Eismaschinen (de Boisbaudran) 401. Bunsen'sches Eiscalorimeter (Schüller u. Wartha) 705.

Experimente an einem magnet. Kupferdrahte (Stewart u. Schuster) 1. Elektrisirmaschinen (Maxart) 33. Spiel der Elektrophormaschine (Riess) 145. Elektrische Fallmaschine (Waldner) 337. Thomson'sches Elektrometer (Holmgren) 353. Verbessertes Kohlenbraunsteinelement (Kern) 401. Submarine Telegraphenleitungen (Siemens) 545. Elektrisches Photometer (Siemens) 545. Elektrisches Pyrometer (Siemens) 642. Neue elektrische Röhre (Holtz) 673. Spectroelektrische Röhre (Delachanal u. Mermet) 715. Elektromaschine (Poggendorff) 721. Elektrometer (Fuchs) 736. Elektromaschinen (Bleekrode) 754.

Polarisationsapparat (Mach) 689.

Gasentwickelungsapparat (Kaemmerer) 49. Ersatz für Wasserbäder (Kaemmerer) 49. Apparat für die fractionirte Destillation (Glinsky) 49. Bunsen'sche Kohlen-Zink-Batterie (Gawalovski) 113. Modification des Löthrohres (Rabs) 161. Spectroskop mit einem Prisma (Eaton) 161. Apparat zur fractionirten Destillation (Glinsky) 161. Verbessertes Chlorcalciumrohr (Volhard) 353. Spritzflasche mit constantem Strahle (Bach) 449. Wassergebläse (Bach) 449. Apparate zu calorimetr. Bestimmungen (Berthelot) 465. Apparat für Gasbestimmung (v. Liebig) 497. Sicherheitsvorrichtung für Wasserbäder (Geyer) 497. Spritzflasche für heisses Wasser (Gawalovski) 513. Gefäss zum Auflösen kohlensaurer Salze in Säuren (Gawalovski) 513. Wassergebläse (Knublauch) 513. Heber zum Aussüssen von Niederschlägen (Gawalovski) 513. Spectroelektrische Röhre (Delachanal u. Mermet) 545. Ventilbürette (König) 562. Standvorrichtung für Löthrohre (Landauer) 562. Neues Aräometer (Paquet) 577. Gasbehälter (Muencke) 736.

---

# II. Allgemeine Chemie.

## Allgemeines.

Allgemeine Gleichungen für chemische Reactionen (Clifford) 17. Dissociation des Kupfervitriols (Naumann) 17. Molecul. Gleichgewicht der Chromalaunlösungen (de Boisbaudran) 17. Katalytische Wirkungen (Hüfner) 33. Verdichtung bei der Bildung einfacher fester oder flüssiger Verbindungen (Baumhauer) 34. Specifische Wärme der Körper (Spring) 34. Löslichkeit und Dissociation des sauren kohlens. Kaliums, Natriums u. Ammoniums (Dibbits) 34. Chlor- u. Bromsilber (Stas) 81. Beziehungen zwischen Affinität und Structurformeln (Wright) 81. Dissociation der

wasserhaltigen Salze (Wiedemann) 113. Bedeutung u. Werth der Aequivalentzahlen (Reichardt) 113. Entwicklung von Gasen aus übersättigten Lösungen und Zersetzung gewisser explosiver Körper (Gernez) 113. Wärme beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser (Pfaundler) 130. Durch poröse Kohle condensirte Gase u. Flüssigkeiten (Melsens) 130. Moleculares Gleichgewicht der Chromalaunlösungen (de Boisbaudran) 130. Dampfdichte und Cohäsion (Moutier) 140. Mischung der Gase u. moleculare Wirkungen (Moutier) 142. Constitutionsverhältnisse basischer Salze (Bertels) 144. Dissociation der Ammoniumsalze in wässriger Lösung (Dibbits) 146. Moleculares Gleichgewicht der Chromalaunlösungen (de Boisbaudran) 146. Condensirte Radicale (Phillips) 146. Darst. organischer, praktisch nutzbarer Substanzen (de Luynes) 146. Elektrolyse von Metallchloriden (Gladstone und Tribe) 146. Molecularwärme gleichartiger Verbindungen (Clarke) 146. Molecularvolumen des Krystallwassers (Clarke) 146. Abkühlen u. Gefrieren alkoholhaltiger Flüssigkeiten (Melsens) 164. Einfluss des Druckes auf die Verbrennung (Cailletet) 193. Dynamische Evidenz der molecularen Structur des Stoffes (Maxwell) 209. Elektrocapillare Wirkungen (Becquerel) 225. Berechnung der Kohlenstoffprocente älterer Analysen durch Correction (Schiff) 225. Dissociationserscheinungen der Spaltungsfläche krystallisirter Hydrate (Schröder) 225. Volumconstitution fester Körper (Schröder) 226. Ursache des Leuchtens und Nichtleuchtens kohlenstoffhaltiger Flammen (Wibel) 226. Gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten (Alexejeff) 241. Spec. Volumen flüssiger Verbindungen (Thorpe) 241. Bestim. der Siedepunkte der Chlorderivate des Toluols (Hinrichs) 241. Verringerung des Volumens in Folge chemischer Umsetzung (Müller) 241. Sieden von Flüssigkeiten (Gernez) 257. Erinnerung an Friedr. Rochleder (Gintl) 257. Chem. Rückblick auf das Jahr 1874 (Kolbe) 257. Kältemischungen (Pfaundler) 273. Löslichkeitsbestimmungen (Limpricht) 273. Filtration (Fleitmann) 290. Stabilität der Salze der fetten Säuren bei Gegenwart von Wasser und reciproke Verdrängung dieser Säuren (Berthelot) 297. Chem. Gleichgewicht zwischen Jod u. Wasserstoff (Lemoine) 321. Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren (Hübner u. Wiesinger) 322. Assimilationsprocess in der Pflanzenwelt (v. Benkovich) 322. Spec. Wärme der Elemente Kohlenstoff, Bor u. Silicium (Weber) 337. Ungleiche Wirkung verschiedener isomorpher Substanzen auf ein u. dieselbe übersättigte Lösung (de Boisbaudran) 385. Calorimetr. Unters. über die Carbüre des Eisens u. Mangans (Troost u. Hautefeuille) 401. Einfluss fester Körper auf die Entbindung von Gasen aus Flüssigkeiten (Tomlinson) 401. Ungleiche Löslichkeit verschiedener Flächen desselben Krystalles (de Boisbaudran) 417. Structurformeln im Raume (van't Hoff; Berthelot) 417. Auflösung von Säuren und Alkalien (Berthelot) 418. Lehre von den katalyt. Erscheinungen (Loew) 434. Ellipsoidische Schraubenbahnen der Atome u. Auferstehung der Alchymie (Sasse) 434. Absorption der Kohlensäure durch Lösungen der Natriumsalze (Setschenoff) 466. Gegenseitiges Verdrängen der Haloide (Potilizin) 466. Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren (Pfaundler; Hübner) 465. 466. Ungleiche Löslichkeit der verschiedenen Flächen eines u. desselben Krystalles (Pfaundler) 498. Theorie der Lösung u. der Krystallisation (de Boisbaudran) 499. Theilung einer Säure zwischen mehreren Basen in Lösungen (Berthelot) 521. Zersetzung von Salzen durch überhitzten Dampf (Cabot) 558. Verbrennungswärme der Ameisensäure u. Oxalsäure (Berthelot) 577. Molecularverbindungen (Friedel) 593. Relationen zwischen den Atomgewichten der Elemente (Newlands) 594. Die beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser auftretenden Wärmen und Temperaturen (Pfaundler) 609. Alchemisten (Vulpius) 705. Theorie chemischer Verbindungen (Cayley) 705. Condensationsvermögen poröser Kohle (Melsens) 715. Kältemischungen (Pfaundler) 738. Dissociation wasserhaltiger Salze (Precht u. Kraut) 770. Beziehungen der Chemie zur Rechtspflege (Buchner) 770. Isomerien der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ etc. (Schiff) 770.

Wärmeentwicklung bei der Verbindung des Wasserstoffs mit den Metallen (Moutier) 138. Principien der Thermochemie (Berthelot) 193. Probleme der molecularen Mechanik (Berthelot) 209. Wärmemengen bei der Zersetzung der Chlorüre einiger Säuren aus der fetten Reihe (Louguinine) 241. Thermochem. Unters. über die wasserfreie Essigsäure (Berthelot) 257. Wärmemengen bei der Bildung der Kaliumsalze einiger fetten Säuren (Louguinine) 264. Thermochem. Unters. über die fetten Säuren (Berthelot) 267. Thermochem. Untersuchungen (Berthelot) 337. Thermochem. Unters. über die Zersetzung der Bromüre einiger fetten Säuren durch Wasser (Louguinine) 362. Thermochemische Untersuchungen (Thomsen) 434. Therm. Unters. über das Chlor (Berthelot) 577. Thermochemische Untersuchungen (Thomsen) 578. Calorimetr. Unters. der Siliciumverbindungen des Eisens und Mangans (Troost und Hautefeuille) 609. Therm. Unters. über die Cyanreihe (Berthelot) 609. Wärmeentwicklung beim Mischen von Olivenöl mit Schwefelsäure (Maumené) 802. Latente Schmelzwärme des unterschwefligs. Natrons (v. Trentinaglia) 802. Entzündungstemperatur explosiver Stoffe (Hess) 802.

Vorlesungsversuche: über Sublimation von Jodphosphonium (Bannow) 2. Ueber Oxydation des Aluminiums (Jehn u. Hinze) 2. Ueber Darst. von Cadmiumkrystallen (Kaemmerer) 66. Selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas (Theegarten) 258. Reaction der Chromsalze (Etard) 481.

# III. Anorganische Chemie.

## Allgemeines.

Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff (Müller) 2. Zersetzung einiger Salze durch Wasser (Ditte) 18. Affinitätsverhältnisse der Halogenmetallverbindungen (Gramp) 50. Einw. von Wärme auf Jodsilber (Rodwell) 114. Reduction von Metallen durch Zink (Davies) 114. Chemie der Erdmetalle (Cleve) 274. Krystallograph. Kenntniss der seltenen Erdmetalle (Topsoe) 274. Zusammensetzung von Generatorgasen (Stöckmann) 290. Auflösung von Wasserstoff in den Metallen und Zersetzung des Wassers durch Eisen (Troost und Hautefeuille) 322. Metallische Doppelsulphocarbonate (Mermet) 580. Sulphocarbonate (Gélis) 595.

## Metalloide.

### Sauerstoff.

Entfärbungsvermögen des Ozons (Boillot) 418. Ozongehalt der Luft (Bellucci) 625. Einw. von Ozon auf Kohlenoxyd (Remsen u. Southworth) 785.

### Schwefel.

Gew. u. Darst. des Schwefels in Sicilien (vom Rath) 14. Retortenkohle zur Destillation der Schwefelsäure (Raoult) 18. Einw. von Schwefel auf Wasser u. kohlens. Kalk (Brugnatelli u. Pellocrio) 83. Neue Schwefelsalze (Schneider) 114. Erstarrungstemperaturen d. Schwefelsäurehydrate (Pfaundler u. Schnegg) 257. Neue Schwefelsalze (Schneider) 371. Schwefelsäureanhydrid in den Röstgasen der Pyrite (Scheurer-Kestner) 402. Einfach. Schwefelkohlenstoff (Sidot) 610. Oxydation d. Schwefels zu Schwefelsäure (Pollacci) 674. Befreiung der Schwefelsäure von Arsen (Wagner) 722. Bildung von Schwefelsäureanhydrid aus $SO_2$ u. O. (Muck) 754. Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid (Winkler) 755. Erstarrungstemperaturen der Schwefelsäurehydrate (Pfaundler u. Schnegg) 756.

### Selen.

Verarbeitung von Selenschlamm (Nilson) 49. selenigsaure Salze (Nilson) 274. 403.

### Chlor.

Chlorhydrat (Göpner) 258. Wesen des Chlorkalkes und dessen freiwillige Zersetzung (Opl) 328. Chlorjod (Brenken) 338. Constitution des Chlorhydrates (Schiff) 338. Dichte des aus Dreifachchlorjod entstehenden Dampfes (Melikoff) 339. Unterchlorsäure u. Euchlorin (Pebal) 449. Darst. von Sulphurylchlorid (Behrend) 659. Chlorbarium 816.

### Jod.

Darst. gasförmiger Jodwasserstoffsäure (Bannow) 2. Verhalten von Jod gegen Quecksilberoxyd (Lippmann) 83. 131. Einwirkung von Jod auf Boraxlösung (Bottomley) 242. Bildung von Jodsäure in jodhaltenden Flammen (Salet) 386.

### Brom.

Bromnitrosyl und Schwefelbrom (Muir) 562 Verwendbarkeit des Broms in der Hydrometallurgie (Wagner) 711.

### Fluor.

Darst. des Borfluorkaliums (Stolba) 403.

### Stickstoff.

Stickstoffgehalt des käufl. Kalis, Natrons u. Natronkalkes (Wagner) 290.
Dissociation der Salpetersäure (Braham u. Gatehouse 34. Rolle des Eisenoxyds bei der Salpeterbildung (Pesci) 211. Dissociation der Salpetersäure (Braham und Gatehouse) 419.
Oxydation des Ammoniaks durch Ozon (Carius) 2. Bildung von salpeters. Ammoniak aus Wasser und Stickstoff (Weith u. Weber) 66. Darst. und Verwendung des Ammoniaks (Seidel) 253. Bildung von Ammoniak aus atmosph. Stickstoff (Weinmann) 580. Essigs. Ammoniak (Berthelot) 594. Vertheilung des Ammoniaks im Weltmeer, in der Atmosphäre u. im Festlande (Schlösing) 614. Continuirliche Umbildung des Ammoniaks in Salpetersäure (Schwarz) 721.

### Phosphor.

Neue allotropische Modification des Phosphors (Hourton u. Thompson) 114. Zurückgehen der Superphosphate (Millot) 211. Bereitung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas (Theegarten) 258. Trimetaphosphorsäure (Lindborn) 274. Constitution d. phosphorigen Säure (Michaelis) 403.

### Arsen.

Beseitigung des Arsens aus der Schwefelsäure (Wagner) 722.

### Antimon.

Erstarrungspunkt des Antimonpentachlorids (Kammerer) 409.

### Kohlenstoff.

Absorption der Kohlensäure durch Lösungen von neutralem phosphors. Natron (Setschenow) 97. Schwefelkohlenstoffindustrie (Braun) 310.

### Bor.

Verbindungen der Borsäure (Atterberg) 275.

### Kiesel.

Darst. des Kieselfluorammoniums (Stolba) 370.

Darst., Reinigung, Aufbewahrung und Anwendung der Kieselflusssäure (Stolba) 419.

### Wasserstoff.

Atmosphär. Wasserstoffsuperoxyd (Schöne) 49. Nachweis von occludirtem Wasserstoff in sogenanntem explosiven Antimon (Böttger) 674. Zersetzung von Wasser (Gladstone und Tribe) 562.

## Metalle.

### Kalium.

Verh. des chlorigs. Kalis zu Phosphoroxychlorid (Spring) 18. Kalisalpeter aus Chili (Ulex) 34. Verh. des übermangans. Kalis beim Glühen (Rammelsberg) 211. Zerlegung des Jodkaliums im Organismus (Binz) 258. Dissociation des Kaliumsulphocarbonates (Rommier) 514. Einw. von Salzsäure etc. auf chlors. Kalium (Schacherl) 674. Darst. von reinem Jodkalium (Pellagri) 771.

### Natrium.

Hydrate des Chlorkaliums (Mendelejeff) 386. Löslichkeit des salpeters. Natrons und dessen Verbindung mit Wasser (Ditte) 404. Arsens. Natron (Fleury) 420. Fabrication des essigs. Natrons aus Holzessig (Dollfus) 728.

### Ammonium.

Verhalten der Ammoniumsalze gegen Knochenkohle (Birnbaum u. Bomasch) 772.

### Thallium.

Thermochem. Unters. über das Thallium (Thomsen) 578. Neue Darstellungsweise des Thalliums (Krause) 643.

### Cäsium.

Salze und Reactionen des Cäsiums (Godeffroy) 146.

### Rubidium.

Salze u. Reactionen des Rubidiums (Godeffroy) 146.

### Calcium.

Basisches Chlorcalcium (Grimshaw) 114. Brennen des Gypses (Landrin) 130. Löslichkeit des Gypses in Wasser (de Boisbaudran) 146. Unterchlorigs. Kalk aus Chlorkalk (Kingzett) 420. Constitution des Chlorkalkes (Stahlschmidt) 562. Löslichkeit des Chlorcalciums in Wasser (Hammerle) 562. Einw. des unterchlorigs. Calciums auf lösliche Cyanüre (Zinno) 625.

### Barium.

Zusammensetzung des phosphorigsauren Baryts (Kraut) 595. Darst. von metallischem Barium (Kern) 595.

### Magnesium.

Selenigsaure Magnesia (Hilger) 161. Ammonium-Magnesiumphosphat (Millot u. Maquenne) 274. Benutzung des Magnesiumstaubes für chem. Zwecke (Böttger) 306. Zersetzbarkeit des Chlormagnesiums (Krause) 306. Schwefelverbindungen d. Magnesiums (Reichel) 580.

### Aluminium.

Oxydation des metall. Aluminiums (Jehn und Hinze) 2. Formel der Alaune (Lupton) 114. Silberalaun (Kern) 420. Schwefelverbindungen des Aluminiums (Reichel) 580. Neue Eigenschaft des Aluminiums (Ducretet) 738.

### Beryllium.

Valenz des Berylliums (Nilson) 449.

### Andere Erden.

Lösliche basische Zirkonerdesalze (Endemann) 339. Valenz der seltenen Erdmetalle (Nilson) 449. Elektrolytische Abscheidung des Cers, Lanthans und Didyms (Hildebrand und Norton) 642.

### Chrom.

Reactionen der Chromsalze (Etard) 481. Neues rein violettes Ultramarin (Lussy) 581.

### Eisen.

Wasserstoffeisen (Cailletet) 130. Magnetische Anomalie des Eisenoxydes (Smith) 147. Schweissen des Eisens (Williams u. Ledebur) 160. Manganhaltiges Roheisen (Troost und Hautefeuille) 386. Kohlenstoff des weissen Roheisens (Schützenberger u. Bourgeois) 387. Kohlung des Eisens (Boussingault) 388. Vorkommen von krystallisirtem schwefels. Eisenoxyd (Meister) 482. Grenze der Kohlung des Eisens (Boussingault) 600. Zusammensetzung des Berliner Blaus (Lieben u. Skraup) 643.

### Zink.

Kupferzinkelement (Gladstone) 625.

### Gallium.

Eigenschaften des neuen Metalles Gallium (de Boisbaudran) 658.

### Mangan.

Regeneration des Braunsteins (Jexler) 306.

### Kobalt.

Kobaltbromür u. -Jodür (Hartley) 207.

### Nickel.

Darstellung von reinen Nickelsalzen (Terreil) 34. Darstellung reinen schwefels. Nickels (Terreil) 146.

### Uran.

Nebenproducte v. d. Uranfabrication (Mann) 83.

### Zinn.

Zinn (Gehe u. Co.) 462. Verbindung von Platin, Zinn u. Sauerstoff (Delachanal u. Mermet) 625.

### Platin.

Löslichkeit des legirten Platins in Salpetersäure

(Winkler) 162. Cyanverbindungen des Platins (Holst) 274. Verbindung von Platin, Zinn u. Sauerstoff (Delachanal u. Mermet) 625.

**Palladium u. a.**

Ruthenium, Sauerstoffverbindungen desselben (Sainte-Claire Deville u. Debray) 258. Aufbewahrung des mit Wasserstoff gesättigten Palladiums (Böttger) 643.

**Blei.**

Einw. von Schwefelsäure auf Blei (Bauer und v. Mertens) 211. Bleizuckerfabrication (Pfund) 520. Thermochem. Unters. über das Blei (Thomsen) 578. Verhalten schwer löslicher Bleisalze zu essigs. Ammoniak (Fleischer) 659. Werthigkeit des Bleies (Schiff) 675.

**Silber.**

Einw. von Wasserstoff auf Silbernitrat (Beketoff) 18. Ausscheidung des Silbers durch Wasserstoff aus einer Lösung von Silbersalpeter (Beketoff) 211. Fällung metallischen Silbers durch Uranoxydul (Isambert) 420. Geschwärztes Chlorsilber (v. Bibra) 449. Silberalaun (Church) 595. Kohlens. Silberoxydammoniak (Kern) 595.

**Quecksilber.**

Darst. von Zinnober (Raab) 259. Farbenveränderung des auf nassem Wege bereiteten Zinnobers (Böttger) 291. Verbindungen des Cyanquecksilbers mit den Sulphocyanaten (Cleve) 371. Quecksilber (Gehe u. Co.) 462. Einw von Salpetersäure auf Quecksilber (Ackworth) 562.

**Kupfer.**

Einw. von Silbernitrat auf Kupfersulphür (Heumann) 50. Kupferchlorid (Lupton) 98. Farbe des Kupferchlorids (Hartley) 114. Einw. von Silbernitrat auf Kupfersulphür (Heumann) 405. Grosse Masse gediegenen Kupfers 512. Einw. von Salpetersäure auf Kupfer (Ackworth) 562. Kupferzinkelement (Gladstone) 625.

**Wismuth.**

Entdeckung von Wismuth in Mexiko (v. Uslar) 252.

**Cadmium.**

Darst. von Cadmiumkrystallen (Kämmerer) 66.

**Wolfram.**

Darst. des Wolframmetalles (Jean) 611.

**Tantal u. a.**

Titanoxychlorid (Friedel u. Guérin) 34. Niobverbindungen (Santesson) 581. Niob- und Tantalverbindungen (Joly) 611. Titan (Merz) 756.

Amphidsalze des Vanadiums (Norblad) 274. Salze der Vanadinsäure (Norblad) 388.

**Legirungen.**

Einw. von Salzsäure auf Blei-Antimonlegirungen (v. d. Planitz) 50. Bildung von rothem Schwefelquecksilber (Hausamann) 66. Legirung von Platin und Eisen (Sainte-Claire Deville) 243. Einw. von Schwefelsäure und Salzsäure auf Blei- und Antimonlegirungen (v. d. Planitz) 290. Silberkupferlegirungen (Roberts) 405. Bronzen aus Japan (Maumené) 420. Bronzelegirungen (Künzel) 584. Ein Lagermetall Dysiot 623. Eigenthümliche Metallmasse (Lielegg) 624.

---

# IV. Organische Chemie.

## Allgemeines.

Diagnose von Alkoholen und Alkoholradicalen (Meyer u. Locher) 18. Carbonyle (Berthelot) 23. Const. des Salmiaks (Meyer u. Lecco) 67. Chlorirung organ. Verbindungen (Schorlemmer) 115. Cyankalium auf organ. Halogenverbindungen (Claus u. Hörmann) 151. Const. der Ammoniumverbindungen u. des Salmiaks (Meyer u. Lecco) 212. Reciproke Verdrängung d. fetten Säuren (Lescoeur) 213. Kaliumsalze einiger fetten Säuren (Louguinine) 264. Chlornitrosyl auf organ. Körper (Tilden) 421. Ammoniumverbindungen (Meyer und Lecco) 582. Bromsubstitutionsproducte (Krafft) 660. Oxydation stickstoffhaltiger organ. Verbindungen (Wallach u. Claisen) 723.

## Reihe der fetten Körper.

### Kohlenwasserstoffe.

Behutsame Oxydation der Kohlenwasserstoffe (Berthelot) 122. Kohlenwasserstoffe bei der Destillation der rohen Fettsäuren (Cahours u. Demarçay) 482. Reactionsverhältnisse einiger Kohlenwasserstoffe bei der Chlorirung (Krafft u. Merz) 757.

Chlor auf Acetylenperbromid (Bourgoin) 18. Acetylenkupfer und Acetylensilber (Berthelot) 84. Darstellung acetylenartiger Kohlenwasserstoffe (Bruylants) 339. Tetramethylallen (Henry) 388. Acetylenderivate (Sabanejeff) 626.

Ueberführung von Allylen in Mesitylen (Fittig u. Schrohe) 147. Crotonylentetrabromid (Caventou) 500.

Bromacetylenperbromid (Bourgoin) 131.

Paraffine des pensylvan. Petroleums (Morgan; Schorlemmer) 115. Aethylenbromür auf Alkohol (Demole) 148. Amylen (Flawitzky) 227. Tetrabromäthylenhydrür (Bourgoin) 259. Condensation des Isoamylens zu Diisoamylen (Wichnegradsky) 323. Schwefels. auf Amylen (Osipoff) 388. Perchloräthylen (Bourgoin) 421.

Sauerstoff auf Steinkohle und Paraffin (Jazukowitsch) 466. Polymerisirung des Amylens (Lebedew) 466. Amidocaprylsäure (Erlenmeyer u. Sigel) 467. Propargylen (Pinner) 562. Salpetersäure auf Dichlorallylen (Pinner) 581. Vereinigung von Propylen mit Jodwasserstoff (Berthelot) 581. Chlorbromäthylen (Bourgoin) 596. Dinitroverbindungen d. Fettreihe (ter Meer) 675. Dichlorpropylen (Martinoff) 756.

Schwefels. auf Allylen (Fittig u. Schrohe) 291.

Pseudonitrole (Meyer u. Locher) 2. Darst. des Nitroforms (Meyer) 67. Nitroäthan (Geuther) 98. Zersetzung des Nitroäthans (Meyer) 147. Methylnitrolsäure (Tscherniak) 162. Säuren gegen nitrirte Fettkörper (Meyer und Locher) 212. Nitroverbindungen (Tscherniak) 450. Dinitroäthan (ter Meer) 483. Dibromnitropropan und Brompikrin (Meyer) 483. Nitroverbindungen der Fettreihe (Meyer) 499. Perchlormethan und Perchloräthan (Krafft u. Merz) 676. Destillation der Dihydroxamsäuren (Pieschel) 180.

## Alkohole.

Sulphurylhydroxylchlorid auf Alkohole (Orlowsky) 259. Synthese von Alkoholen (Lieben) 307. Chlor auf tertiäre Alkohole (Lieben) 659.

Aldol (Wurtz) 596.

Roher und reiner Holzgeist (Grodzki und Krämer) 8. Sauerstoff auf Methylalkohol (Renard) 132. Methylalkohol auf Salmiak (Weith) 405. Aethylalkohol im rohen Holzgeist (Hemilian) 450.

Elektrolyt. Sauerstoff auf Alkohol (Renard) 115. Schwefelkohlenstoff und Alkoholdämpfe auf rothglühendes Kupfer (Carnelley) 147. Fluorsilicium auf Natriumäthylat (Klipper) 450. Jodmethyl auf Weingeist (Busse und Kraut) 547.

Pseudopropylalkohol (Flawitzky) 50.

Secundärer Butylalkohol (Kanonnikow und Saytzeff) 50. Diäthylcarbinol (Wagner und Saytzeff) 50. Zinkchlorid auf Gährungsbutylalkohol (Nevole) 581. Trimethylcarbinol (Freund) 581.

Derivate des secund. Hexylalkohols (Uppenkamp) 149. Hydroxycaprylsäure (Erlenmeyer und Sigel) 466. Aethylpropylcarbinol (Lieben u. Völker) 659.

Pentamethyläthol (Buttlerow) 194.

Methylhexylcarbinol (Neison; Schorlemmer) 116. Derivate des secund. Octylalkohols (Jahn) 514.

Nitrosoterpen (Maskelyne) 611. Phosphorpentoxyd auf Allylalkohol (Urban) 659. Diacetonalkohol (Heintz) 805.

Glykol (Zeller u. Hüfner) 388.

Glycerin (Godeffroy) 34. Glycerin (Oppenheim u. Salzmann) 99. Mannitäther und Manniton (Vignon) 292. Krystallis. Glycerin (Henninger) 514. Mehratomige Alkohole (Lorin) 597. Einw. von elektrol. Sauerstoff auf Glycerin (Renard) 611. Quercit (Homann) 662.

## Aether.

Wasserfreier Aether auf Titantetrachlorid (Benson) 227. Chlor auf Methyloxyd (Friedel) 420. Verb. des Methyloxyds mit HCl (Friedel) 500. Jodwasserstoff auf eigentliche und gemischte Aether (Silva) 611.

Umwandl. von Bromisobutyl in Brombutyl (Elketoff) 213. Propargylverbindungen (Henry) 340. Chlor auf Isobutyljodür (Prunier) 499. Isopropyl- und Allylrhodanür (Gerlich) 499. Chlorakrylsäureäther (Pinner) 582. Aethylidenoxychlorid (Lieben) 627.

Epichlorhydrin (Prevost) 597.

Aether der Hydroxamsäuren (Eiseler) 180. Reaction zwischen Natriumamalgam u. den neutralen Aethern mehrbas. Säuren (Petrieff und Eghis) 213. Ameisensäuremethylester (Volhard) 259. Phenyloxaminsäureäthyläther (Klinger) 260. Trichlormilchsäureäther (Rudneff) 324. Dibromessigsäureäthyläther (Remi) 450. Carbonsäuren auf Aethylacetester (Kämmerer) 467. Xanthogenessigsäurediäthyläther (Cech und Steiner) 562. Methylnitrat (Lea) 611. Allylacetessigester (Zeidler) 661. Methyläthacetessigester (Saur) 661. Succinylbernsteinsäureester (Herrmann) 662. Zwei isomere Aethylacetbernsteinsäureester (Wislicenus) 722. Kalium auf bernsteins. Aethyl (Remsen) 787.

Propylenmonochlorhydrin (Henry) 51.

## Säuren.

Schwefelweinsäure (Phipson) 116. Taurin (Engel) 500. Aethylunterschwefligsaures Natron (Ramsay) 627.

Umwandl. von Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ in solche von $C_nH_{2n}O_2$ (Goldschmiedt) 563.

Chloranhydride fetter Säuren (Kanonnikow) 50. Krystall. Ameisensäure (Berthelot) 50. Krystallisirb. Ameisensäure (Lorin) 597. Essigs. Ammoniak (Berthelot) 88. Oxydation der Essigsäure (Méhay) 320. Chlorbromessigsäure (Cech u. Steiner) 676. Phosphorwasserstoff auf substituirte Essigsäurechloride (Steiner) 690. Kohlensäure gegen Natriumacetat (Setschenow) 406. Phenyl- und Aethylsulphacetsäuren (Claesson) 275. Dibromessig- und Glyoxylsäure (Perkin; Debus) 243. Ueberführung des Cyankohlensäureäthers in Glykokoll (Angelbis) 260. Glykokoll (Engel) 421.

$\beta$-Dibrompropionsäure (Tollens) 805.

Oxyd. der Buttersäure (Markownikoff) 194. Oxydation der $\alpha$-Oxybuttersäure (Popoff) 406. Bromoxybuttersäure (Petrieff und Eghis) 227. Normale Sulphobutylsäure (Grabowsky) 151. Sulphobuttersäure (Grabowsky) 51. Sulphobuttersäuren (Hemilian) 259.

$\alpha$-Aethyl- $\beta$-Oxybuttersäure (Waldschmidt) 661.

Deriv. der Oenanthylsäure (Helms) 690.

Allylverbindungen u. Akrylsäure (Linnemann) 690.

Crotonsäure (Fittig u. Prehn) 151. 307.

Dibromür der Angelicasäure (Demercay) 530.

Zersetzung der Gallussäure (Schreder) 549.

Selenodiglykolsäure (Schulze und Ulrich) 467. Aethylenmilchsäure (Wislicenus) 722.
Cyanessigsäure (van't Hoff) 21. Brenzweinsäure aus Jodallyl (Claus u. Hörmann) 151. Dibrommalonsäure (van't Hoff) 307. Glyoxalin (Lubawin) 467. Dibrommalonsäure (Petrieff) 467.
Chlor gegen mesacons. Natrium (Morawski) 500.
Brenztraubensäure (Böttinger) 451.
Deriv. der Monochlorcitramalsäure (Morawski) 4. Aepfelsäure (Hartsen) 194. Tartronsäure (Sadtler) 821.
Anilin auf Dichlorhydrin (Claus u. Dörrenberg) 228. Nitrobenztoluidine (Kelbe) 564. Oxalsäure auf Diphenylamin (Willm und Girard) 612.
Aschengehalt der Weinsäure und Traubensäure (Vogel) 50. Oxydation der Weinsäure (Claus u. Wiegand) 581.
Citronens. gegen Natrium (Claus u. Roennefahrt) 195. Säuren aus der Citrongruppe (Henry) 353. Oxycitraconsäure (Morawski) 436. Abkömmlinge der Citronsäure (Kämmerer) 467. Hydrocitronensäure (Claus) 563. Substitutionsproducte der Citronensäure (Pawolleck) 772.
Chlor gegen citraconsaures Natrium (Morawski) 500.

## Aldehyde.

Brom auf Aldehyd (Pinner) 8. Einw. der Wärme auf Aldehyde (Berthelot) 18. Krystall. Modification des Chloraldehyds (Jacobsen) 149. Neue Bildung der Aldehyde (Bogusch) 195. Methylaldehyd (Volhard) 259. Kohlens. Kali auf Amylaldehyd (Gäss und Hell) 291. Polymerisirte Aldehyde (Bruylants) 324. Salzs. auf Valeraldehyd (Bruylants) 340. Oxydationsproducte des Akroleinbromids (Linnemann u. Penl) 690.
Fünffach-gechlortes Acetol (Friedel) 514. Chloralhydrat (Cech) 705. Kaliumcyanat auf Chloralhydrat (Wallach) 756. Nebenprod. bei der Darst. von Crotonchloral (Pinner) 757. Chloralid u. unlösliches Chloral (Grabowski) 802.

## Ketone.

Ammoniak auf Aceton (Heintz) 18. Verbindungen von Alkaloiden mit Aceton (Konrad) 74. Salzsäure auf Ketone (Heyne) 228. Jodwasserstoffsäure auf Aceton und Phoron (Kasanzeff) 340. Neue Pinakoline (Wichnegradsky) 406. Reduction des Methyläthylketons (Lawrenowitsch) 451. Darst. der Ketone (Pawlow) 467. Aethylpropylketon (Oechsner) 581. Jodwasserstoff auf Aceton (Silva) 612. Oxydation der Ketone (Lieben u. Hercz) 659. Condensationsproducte des Acetons (Claison) 739. Chlorderivate des Acetons (Bischof) 757. Chlor auf Aceton (Grabowski) 804.

## Mercaptane.

Schwefelverb. der Isopropylreihe (Claus und Kühtze) 389.

## Metallorganische.

Methylselenid (Jackson) 162. Verbindungen des Thalliums mit Alkoholradicalen (Harwig) 324. Deriv. des Quecksilbermercaptids (Jackson u. Oppenheim) 676. Chemie der die Amidgruppe führenden Metallsalze (Schwarzenbach) 723.

## Amine, Phosphine etc

Diacetonamin (Sokoloff und Latschinoff) 101. Darst. sauerstofffreier Basen (Wallach und Boehringer) 116. Verh. des salzsauren Diacetonamins in der Hitze (Heintz) 149. Einw. der Chlorüre von Alkoholradicalen auf sec. Monamine (Girard) 163. Platinverbindung des Dehydrotriacetonamins (Heintz) 178. Structur des Hydroxylamins (Lossen) 180. Hydroxylamin (Meyer u. Locher) 212. Wasserstoffgas auf Hydroxylamin (Meyer u. Locher) 274. Reducirende Wirkung des Hydroxylamins (Lossen) 275. Additionsproducte des Allylamins (Henry) 340. Hydroxylamin (Meyer) 530. Tetramethylammoniumeisencyanür (Barth) 739. Isotriacetonamin (Heintz) 805
Sulphine (Cahours) 506.

## Amide, Imide, Nitrile.

Einw. von Säurechloriden auf Amide (Kretzschmar) 178. Phosphorpentachlorid auf Säureamide (Wallach) 260. Isononylamid (Kullhem) 389. Cyanamid (Drechsel) 389. 490. Chlor auf Acetamid (Prevost) 548.
Chlorhydrinimid (Claus u. Dörrenberg) 244.
Reactionen der normalen Nitrile (Schiff) 51.

## Kohlenhydrate.

Pflanzenschleim (Kirchner u. Tollens) 152. Verh. des Rohrzuckers gegen Licht (Kreusler) 152. Dextrin (Bondonneau) 245 Kupferglykosat (Fileti) 340. Arabin (Barfoed) 390. Zuckerarten des Milchzuckers (Fudakowski) 451. Pararabin (Reichardt und Kayser) 517. Lösungsmittel für Trinitrocellulose (Böttger) 663. Wirkung versch. Oxydationsmittel auf lösliche Stärke (Lieben u. Reichardt) 663.

## Cyanverbindungen.

Persulphocyan (Ponomareff) 21. Guanidinderivate (Nencki) 51. Chlorcyan (Weith) 67. Einw. von Säureanhydriden auf Guanidin (Mc. Creath) 69. Senföl gegen Kupferpulver (Weith u. Landolt) 69. Dicyandiamidin (Baumann) 99. Cyanamid (Mulder) 99. Senföle (Hofmann) 179. Triphenylguanidin (Weith und Schröder) 275. Substitution von Quecksilber für Wasserstoff im Kreatin (Engel) 372. Organische Sulphocyanverbindungen (Billeter) 390. Allylsulphocyanür (Billeter) 499. Persulphocyansäure (Clermont und Ponomareff) 582. Metallderiv. des Dicyandiamids (Engel) 582. Löslichkeit des Knallquecksilbers in Ammoniakflüssigkeit (Steiner) 706.

### Derivate der Kohlensäure.

Ureïde der Brenztraubensäure (Grimaux) 19. 116. Murexid (Reoch) 117. Ueberführung substit. Thioharnstoffe in Guanidine (Forster) 132. Sulphoharnstoffverbindungen (Claus u. Hermes) 152. Schwefelharnstoff aus Cyanamid (Baumann) 152. Const. der Harnsäuregruppe (Medicus) 152. Parabansäurehydrat (Tollens) 152. Harnsäure aus Guano (Reichardt) 307. Harnsäurederivate (Grimaux) 372. Hydantoin (Baeyer) 451. Biuret (Baumann) 470. Urocaninsäure (Jaffé) 484. Jod auf Schwefelharnstoff (Letnii) 501. Dialursäure (Menschutkin) 502. Wasser auf die Harnsäure (Magnier) 530. Harnsäuregruppe (Grimaux) 644. Phenylenharnstoff (Warder) 708. Einw. von Harnstoff auf Asparagin (Guareschi) 708. Uroxansäure (Mulder) 759. Derivate des Harnstoffs (Mulder) 759.

## Reihe der aromatischen Körper.

### Allgemeines.

Kreatinartige Verbindungen der aromatischen Gruppe (Griess) 228. Stellungsfrage in der aromat. Gruppe (Fittig u. Mager) 307. Arom. Nitrososubstitutionsproducte (Baeyer) 436. Reduction aromat. Verbindungen (Graebe) 660. Chlorirung von Kohlenwasserstoffen durch Molybdänpentachlorid (Aronheim) 773. Ueberführung von Amidoverbindungen in Bromverbindungen (v. Richter) 786. Einw. von Cyankalium auf halogensubstituirte Nitroverbindungen (v. Richter) 787.

Wirk. des Kupferzinkelementes auf Chloroform etc. (Gladstone u. Tribe) 406.

### Kohlenwasserstoffe.

Platin gegen die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe (Coquillion) 422.

Gechlortes Phenylsenföl (Beilstein u. Kurbatow) 4. Const. subst. Benzole (Wurster u. Nölting) 21. Isomere Dibrombenzole (Meyer) 21. Const. des Benzols (Ladenburg) 51. Dichlornitrobenzol (Laubenheimer) 52. Dichlorbenzol (Witt) 52. Diazo-Amidoverbindungen (Griess) 85. Pyrogene Kohlenwasserstoffe aus Benzol (Berthelot) 99. Rhodanphenyl (Billeter) 101. Nitrosobenzol (Baeyer) 101. Verh. von Nitrobenzol gegen Chlor (Laubenheimer) 133. Di- und Triderivate des Benzols (Böttinger) 133. Molecularstructur des Benzols (Hinrichs) 152. Reduction des Parabromnitrobenzols (Fittig) 179. Triphenylbenzol (Heyne) 228. Zweifach substituirte Benzole (Wurster) 292. Tetramethylbenzol (Jannasch) 308. Disubstitutionsderiv. d. Benzols (Ladenburg) 358. Diphosphobenzol (Michaelis) 407. Oxydation des Nitrobenzols (Hassenpflug) 469. Benzolderivate (Wroblevsky) 469. Isomere Benzolverbindungen (Hübner) 517. Vertretung der Wasserstoffatome im Benzol (Hübner) 563. Disubstitutionsderivate des Benzols (Ladenburg) 563. Const. der Benzolderivate (Nölting) 569. Derivate des Tribrombenzols (Jackson) 706. Brombenzolderivate (Austen) 706. Benzolschema (Schiff) 706. m-Chlornitrobenzol (Beilstein u. Kurbatow) 787. Substitutionsproducte des Benzols (v. Richter) 787. Schwefligsaures Ammon auf Nitrobenzol (Smith) 805.

Bromsulphobenzolsäure (Goslich) 309.

Azophenylen (Claus und Heusinger) 451. Azonitroäthylphenyl (Meyer u. Ambühl) 486.

Phosphorchlorür auf Toluol (Michaelis u. Lange) 406. Isomere Bromnitrotoluole (Wroblevsky) 451. Metabromtoluol (Hübner u. Grete) 468. Parajodsulphitoluole (Hübner und Glassner) 468. Azoderivat des Toluols (Barsilowsky) 468. Jodwasserstoffs. gegen Toluol (Wreden) 502. Nitrotoluol (Mills) 612. Chlorirung von Toluol mit $MoCl_5$ (Aronheim u. Dietrich) 774.

Metaäthyltoluol (Wroblevsky) 68. Trimethylbenzol (Jannasch) 340. Phenylisobutan (Köhler u. Aronheim) 406. Allylbenzol (Baswitz und Aronheim) 422. Propylhaltige Homologe des Mesitylens (Jacobsen) 740. Synthese des Cumols (Jacobsen) 758.

Azonitroäthylphenyl (Meyer u. Ambühl) 677.

Aethyltoluol (Jannasch u. Dieckmann) 21. Triphenylbenzol (Engler) 324. Schwefel auf Dibenzyl (Radziszewski) 501.

### Phenole.

Diazoresorcin (Weselsky) 152. Salpetr. Säure auf Phenol (Weselsky) 163. Buchenholztheeröl (Hofmann) 180. Nitroverbindungen des Phenols (Fittig und Bantlin) 180. Jodphenole (Armstrong) 181. Substituirte Phenole (Petersen) 308. Verb. von Kohlenwasserstoffen mit Abkömmlingen der Pikrinsäure (Liebermann u. Palm) 308. Verbindungen der Phenolreihe (Armstrong) 422. Nitrosophenol (ter Meer) 437. Di- und Trinitrophenetol (Austen) 470. Para- u. Orthojodphenol (Nölting u. Wrzesinsky) 486. Dinitrophenol (Hemilian) 502. Zersetzg. des Phenols (Schreder) 550. Nitrosophenol (Jäger) 564.

Orthoamidophenetol (Groll) 598.

Dinitrokresole (Piccard) 468. Parakresol (Schiff) 706.

Eisenchlorid auf Thymol (Dianin) 214. Thymolderivate (Paterno) 324. Kaliumcymolsulphat (Paterno u. Fileti) 340.

Chinon (Fittig u. Siepermann) 179.

Eosin (Hofmann) 181. Brenzkatechin (Baeyer) 195. Dinitrosoresorcin (Fitz) 437. Pyrogentisinsäure (Hlasiwetz) 502. Resorcinderivate (Wagner) 825.

Hydrochinoncarbonsäure (v. Rakowski und Leppert) 503.

Brom auf Bromopyrogallol u. Bromopyrokatechin (Stenhouse) 35. Chlor auf Pyrogallol (Stenhouse u. Groves) 548. Deriv. des Phloroglucins (Weselsky) 613.

### Alkohole.

Nitrirte Benzylchloride (Wachendorff) 690. Natriumamalgam auf Benzylchlorid (Aronheim) 775.

Cloroform (Rump) 34. Cyanphenylalkohol (Griess) 563.

**Aldehyde.**

Nitrosoamarin (Borodin) 599. Benzselenaldehyd (Cole) 706. Kirschlorbeeröl (Tilden) 742.
Deriv. des Cuminaldehyds (Raab) 707.
Vanillin (Tiemann) 691.

**Säuren.**

Orthobrombenzoësäure (Zincke) 4. Jodäthyl auf azobenzoës. Silber (Golubeff) 52. Reductionsproducte der Nitrobenzoësäuren (Griess) 84. Azobenzoësäuren (Fittica) 195. Isomere Bromsulphobenzolsäuren (Limpricht) 275. Dinitrodisulphobenzolsäure (Limpricht u. v. Homeyer) 276. Chlorsalylsäure (Beilstein) 341. Metamidobenzoësäure (Benedikt) 341. Nitrobenzoësäure (Widnmann; Griess) 357. 358. Nitrobenzoësäure (Salkowski) 469. Parajodbenzoësäure (Hübner und Glassner) 469. Dibrombenzoësäuren (Hübner u Burghard) 469. Aromat. Sulphosäuren (Nölting) 469. Synthese aromat. Säuren (Weith u. Landolt) 484. Eine vierte Nitrobenzoësäure (Fittica) 486. Verb. der Parachlorbenzoësäure (Emmerling) 563. Natriumamalgam auf Chlordracylsäure (Hartmann) 627. Salylsäure (Kolbe) 627.
Nitrosulphobenzolsäuren (Limpricht) 325. Amidosulphobenzolsäuren (Limpricht u. Berndsen) 325. Festes Benzoylchlorid (Lieben) 643.
Azobenzoësäuren (Fittica) 357. Brombenzolsulphosäure (Nölting) 451. Amidobrombenzolsulphosäure (Nölting und Schöller) 469. Isobrombenzolsulphosäure (Nölting) 469. Dicarbonsäuren aus Benzoldisulphosäure (Meyer u. Michler) 515. Benzoldisulphosäure (Barth und Senhofer) 516. Nitrobenzolsulphosäure (Meyer) 661. Paramidosulphobenzolsäure (Limpricht u. Lenz) 676. Amidosulphobenzolsäuren (Limpricht) 676. Chlor- u. Bromsulphobenzolsäure (Limpricht u. Goslich) 676. Deriv. der Metamidosulphobenzolsäure (Limpricht) 676. Metachlorsulphobenzolsäure (Limpricht u. Kieselinsky) 677. Orthoamidosulphobenzolsäure (Limpricht) 677. Bromamidosulphobenzolsäure (Limpricht u. Borns) 677. Isomere Dibromsulphobenzolsäuren (Limpricht, Mundelius und Borns) 677. Dibromorthoamidosulphobenzolsäure (Limpricht) 787. Parasulphobenzoësäure (Remsen) 822.
Deriv. der α-Toluylsäure (Bernthsen) 469. Zinkmethyl auf das Chloranhydrid der Phenylessigsäure (Popoff) 502. Toluylglykokoll (Meyer) 725. Paratoluylsäure (Remsen) 787.
Orthotoluidinsulphosäure (Pagel) 355. Paramidoorthosulphotoluolsäure (Pagel) 356.
Amidosulphotoluolsäure (Hayduck) 392. Orthokresolsulphosäure (Pagel) 407.
Diäthylearbobenzonsäure (Sagumeni) 227.
Paraoxybenzoësäure (Kolbe u. Ost) 163. Salicyls. Methyläther (Williams) 214. Darst. schneeweisser Salicyls. (Rautert) 391. Chlorsalylsäure, Salicyls. u. Paraoxybenzoës. (Ost) 438. Chlorsalicylsäure (Beilstein) 515. Zersetzung der Salicyls. (Schreder) 550. Anissäure (Oppenheim u. Pfaff) 583. Nitrosalicylsäure (Hübner) 728.
Abkömmlinge der Phloretins. (Körner und Corbetta) 69. Natronhydrat auf Tyrosin (Ost) 598.
Titansäureäther (Demarcay) 117. Dioxybenzoësäure (Barth u. Senhofer) 275. Parabromanilin (Fittig u. Büchner) 292. Vanillinsäure (Tiemann und Reimer) 891. Zuckervanillinsäure (Tiemann und Reimer) 892. Gentisinsäure (Hlasiwetz u. Habermann) 583.
Brom auf Protokatechus., Galluss. etc. (Stenhouse) 52. Const. der Gerbsäure (Schiff) 85. Gerbsäuren der Eiche (Oser) 517. Morin, Maclurin und Moringerbsäure (Löwe) 517. Neue Benzoldisulphosäure (Barth u. Senhofer) 741. Usninsäure (Salkowski) 806. Synthese geschwefelter Gerbsäure (Schiff) 822.
Benzoylisophtalsäure (Zincke) 276.
Oxyuvitinsäure (Oppenheim u. Pfaff) 662.

**Amide, Imide, Nitrile.**

Tetraphenylmelamin (Hofmann) 68. Verh. des schwefels. Anilins gegen Oxydationsmittel (Jegel) 214. Chlornitroanilin (Laubenheimer u. Körner) 228. Xylidin (Jannasch) 275. Toluylendiamin (Lussy) 276. Dianilinhydrin (Schiff) 341. Nitrosodimethylanilin (Schraube) 436. Nitrosodiäthylanilin (Kopp) 437. Deriv. des Dimethylanilins (Weber) 438. Dichlornitroanilin (Witt) 470. Deriv. des Toluylendiamins (Lussy) 470. Methylanilin (Kern) 503. Deriv. von Diaminen (Ladenburg) 516. Metacyananilin (Griess) 564. Diphenylnitrosamin (Witt) 564. Deriv. des Diphenylamins (Gnehm) 598. 662. β-Naphtylamin (Liebermann und Scheiding) 691. Einw. wasserentziehender Mittel auf Acetanilid (Jackson) 706. Additionsproducte aromatischer Amine (Witt) 724. Eine dem Acediamin entsprechende Base aus α-Toluylsäure (Bernthsen) 774. Chlorschwefel auf Anilin (Smith) 805. Isomere Tribenzhydroxylamine (Steiner) 806.
Nitro- u. Amidoderiv. des Benzanilids (Engler u. Volkhausen) 181. Amide des Diazobenzols (Baeyer u. Jäger) 195. Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulphosäuren (Wallach u. Huth) 260. Nitroanilide (Hübner und Rudolph) 407. Benzanilid (Hübner u. Meinecke) 470. Einw. von Reductionsmitteln auf die Nitranilide der Salicyls. (Bell) 548. Amide des Diazobenzols (Baeyer und Jäger) 583. Bromacetanilid (Gürcke) 691.
Succinimid (Menschutkin) 325. Nitro- u. Amidophenyl- u. Toluylsuccinimid (Taylor) 725.
Paratolunitril (Paterno u. Spica) 341.

**Phosphorverbindungen.**

Arom. Phosphorverbindungen (Michaelis und Ananoff) 68. Subst. Phenylphosphine (Michaelis und Ananoff) 373. Amido- u. Phosphidosäuren (Brühl) 407. Deriv. der Phosphenylsäure (Michaelis u. Benzinger) 407. Aromat. Phosphorverbindungen (Michaelis) 659. Phenylirte Phosphorsäuren (Wallach u. Heymer)

725. Diphenylphosphinsäure (Michaelis und Graeff) 758. Phosphenyltetrachlorid (Michaelis u. Kammerer) 759. Deriv. der Phosphenylsäure (Michaelis u. Benzinger) 759.

**Ketone.**

Reduction aromat. Ketone (Graebe) 85.

**Styrolgruppe.**

Propioncumarin (Perkin) 35.

**Phenyl-Acetylengruppe.**

Baryt auf Nelkenöl (Church) 35. Derivate des Anethols (Landolph) 644.

**Diphenylgruppe.**

Diphenyl- u. Diphenylenverbindungen (Graebe) 100. Diphenyl im Steinkohlentheeröle (Fittig und Büchner) 179. Diphenyl (Lüddens) 582. Salpeters. auf Stilben (Lorenz u. Blumenthal) 661. Darst. von Stilben (Forst und Lorenz) 805.

Identität von Cörulignon und Cedriret (Liebermann) 181. Schwefels. gegen Cörulignon und Hydrocörulignon (Fischer) 198. Nitrosonaphtol (Fuchs) 660.

Reduction des Benzoins (Sagumeni) 52. Körper der Hydrobenzoinreihe (Forst u. Zincke) 68. Trimethylhexaoxydiphenyl (Liebermann) 198. Deriv. des Lepidens (Zinin) 485. Desoxybenzoin (Radziszewski) 503. Körper der Hydrobenzoinreihe (Forst u. Zincke) 517.

Reduction des Benzophenons (Städel) 4. Phosphorpentachlorid auf Acetophenon (Engler) 324. Derivate des Benzophenons (Beckmann) 662.

Metallderiv. des Cumarins (Williamson) 564.

**Indigogruppe.**

Molecularstructur des Terebens (Hinrichs) 152. Oxydation äther. Oele (Kingzett) 152. Oxydationsproducte des Terpins (Fittig u. Hempel) 179. Isomerie der Chlorhydrate $C_{10}H_{16}HCl$ (Riban) 245. Terpenylsäure (Fittig u. Hempel) 309. Indol (Nencki) 485.

**Terpene und Campher.**

Campher (Berthelot) 23. Oxydationsprod. des Camphers (Kachler) 69. Natriumalkoholate auf Campher (Silva) 260. Einfach- u. zweifachgebromter Campher (Montgolfier) 276. Cubebencampher (Schaer u. Wyss) 292. Campher und Phoron (Blanshard) 423. Camphersorten (Flückiger) 436. Camphene (Riban) 530. Synthese der Campher (Berthelot) 532. Umwandlung des Laurineencamphers in Camphen (Riban) 532. Synthese eines Terpilens (Bouchardat) 532. Krystall. Monobromcampher (Clin) 645. Monobromcampher (Lloyd; Gault) 775. Producte der trocknen Destill. des Colophoniums (Bruylants) 821.

**Naphtalingruppe.**

Naphtalinverbindungen (Guareschi) 52. Dinaphtylmethan (Grabowski) 52. Oxynaphtylen (Dianin) 214. Dicyannaphtalin (Ebert u. Merz) 599. Naphtalinderivate (Senhofer) 740.

Monoäthylendinaphtyldiamin (Reuter) 152.

Nitrosonaphtol (Fuchs) 437. Nitronaphtol (Liebermann) 438.

β-Naphtoësäure (Vieth) 759.

**Phenanthren- und Anthracengruppe.**

Chrysen (Liebermann; Schmidt) 21. Fluoren (Barbier) 34. Synthese des Antrachinons (Piccard) 133. Chrysazarin (Claus und Willgerodt) 195. Anthrachinonabkömmlinge aus Benzolderivaten und Phtals. (Baeyer u. Caro) 197. Phenanthrenchinon (Laubenheimer) 238. Anthracen- und Anthrachinoncarbons. (Liebermann u. vom Rath) 244. Ammoniak auf Alizarin (Liebermann u. Troschke) 308. Anthracenmonosulphosäuren (Linke) 374. Oxyanthrachinon und Alizarin (Claus u. Willgerodt) 392. Rohanthracen (Davis) 422. Methylanthracen (Fischer) 468. Alizarin geg. salpetr. Säure (Nienhaus) 501. Fluoren und Fluorenalkohol (Barbier) 553. Nitroalizarin (Perkin) 564. Rufigallussäure (Klobukowski u. Nölting) 583. Emodin (Liebermann) 599. Bleioxyd auf Fluoren (de la Harpe und van Dorp) 661. Chrysophansäure (Liebermann und Fischer) 691. Nitroderivate des Anthraflavons (Schardinger) 741.

**Glykoside.**

Arbutin (Hlasiwetz u. Habermann) 276. Phloreïn, Hämateïn u. Brasileïn (Benedikt) 663.

**Metallorganische.**

Benzylmonoselenid (Jackson) 162. Aromatische Arsenverbindungen (Michaelis) 774.

**Organische Basen.**

Cinchonin (Weidel) 36. Einw. organ. Säuren etc. auf Alkaloide (Wright) 36. Umwandlung des Brucins in Strychnin (Sonnenschein) 215. Narcotin, Cotarnin u. Hydrocotarnin (Beckett u. Wright) 422. Narceïnabkömmlinge (Beckett u. Wright) 549. Emetin (Glénard) 629. Chinin (Regnauld) 727. Aloin der Barbados-Aloë (Schmidt) 759. Schwefelwasserstoff auf Alkaloide (Schmidt) 759. Synthese des Betains (Griess) 787. Chinicin u. Cinchonicin (Hesse) 822.

**Harze.**

Bestdthle. des flüssigen Storax (Miller) 215. Elemiharz (Flückiger) 438. Reten (Ekstrand) 628.

**Eiweisskörper etc.**

Proteïnkörper (Schützenberger) 102. Eiweisskörper (Knop) 395. Baryt auf Eiweiss (Schützenberger) 423. Eiweisskörp. (Schützenberger) 614.

Peucedanin (Heut) 260.

# V. Physiol., medicin. und pharmac. Chemie.

## Pflanzenchemie.

### Pflanzenbestandtheile.

Aether. Pappelöl (Piccard) 4. Diastat. u. peptonbildendes Ferment in den Wickensamen (v. Gorup-Besanez) 5. Zuckerhaltige Substanz in den Pilzen (Müntz) 53. Farbstoff der Monas prodigiosa (Helm) 118. Amorphes Alkaloid in den Chinarinden (de Vrij) 118. Aricin (Howard) 134. Vertheilung des Zuckers in der Zuckerrübe (Violette) 164. Gallertartige Ausscheidung bei der Saftgewinnung aus Rüben (Scheibler) 164. Gas der Aepfel (Bender) 181. Oel von Achillea agerat. (de Luca) 198. Kohlenoxydgehalt des Tabakrauches (Vohl) 199. Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse etc. (Boehm) 202. Vork. von krystallisirtem Zucker in den gekeimten Cerealien (Kühnemann) 215. Harz des Lärchenschwammes (Masing) 215. Jod u. Brom in den Süsswasserpflanzen (Zenger) 229. Pterocarpin, neuer krystallinischer Stoff aus dem Sandelholz (Cazeneuve) 229. Lycin und Betain (Husemann) 276. Zusammensetzung der in der Provinz Rom erbauten Traubensorten (Sestini u. del Torre) 278. Ratanhin (Kreitmair) 278. Gummi u. Schleime (Giraud) 278. Neuer Stoff in Hedera Helix (Hartsen) 294. Asparagingehalt von Lupinenkeimlingen (Schulze und Umlauft) 309. Gerbsäure der Myrobalanen etc. (Löwe) 309. Pflanzenschleim (Kirchner u. Tollens) 319. Unters. der ungekeimten Gerste auf Zucker u. Dextrin (Kühnemann) 358. Stickstoffgehalt wurmstichiger Hülsenfrüchte (Stefanelli) 376. Constitution des Tannen- und Pappelholzes (Bente) 392. Optisch active Substanzen des Weines (Béchamp und Maumené) 408. Aequivalenz der Alkalien in der Zuckerrübe (Champion und Pellet) 408. Invertzucker (Maumené) 423. Saponin (Christophsohn) 472. Vork. von Wasserstoffsuperoxyd in Pflanzensäften (Clermont) 518. Chem. Aequivalenz der alkal. Mineralbestandtheile (Champion und Pellet) 534. Chlorophyll (Filhol) 542. Buchenwachs (Flückiger) 548. Krystallisirtes Hyoscyamin (Thibaut) 565. Gerbstoff des Mahagoniholzes (Latour u. Cazeneuve) 584. Chrysophyll (Hartsen) 613. Banculnuss (Corenwinder) 613. Gummi des Weines (Chancel) 613. Ditarinde (Jobst und Hesse) 613. Stickstoffhaltige Bestandtheile der Futterrübe (Schulze u. Urich) 629. Melilotol (Phipson) 645. Oleandrin (Bettelli) 708. Fett der Strychnossamen (Meyer) 727. Bitterstoff von Solanum Dulcamara (Geissler) 742. Vork. von Leucin in Wickenkeimen (Cossa) 776. Abnorme Salzgehalte in Zuckerrüben (Weinzierl) 787. Vork. von Betain in den Futterrüben (Schulze und Urich) 788. Milch u. Fettkern der Cocusnuss (Hammerbacher) 790. Chlorophyll der Blumenfarbstoffe (Liebermann) 807. Gehalt der Zuckerrüben an Stickstoff und Ammoniak (Champion und Pellet) 807. Gas der Hülsen von Colutea arborescens (Bender) 807.

### Pflanzenphysiologie.

Aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzentheile (Mayer; Schlösing) 5. Entstehung der Fleischmilchsäure durch Gährung (Maly) 21. Theorie des Gährungsprocesses (Karsten) 27. Freiwerden von Wasserstoff aus Schimmel- u. Pilzvegetationen (Selmi) 102. Wachsthum der Hefe (Traube) 102. Mineralbestandtheile, welche die Zuckerrübe aus dem Boden u. Dünger aufnimmt (Peligot) 118. Keimung der Gerste (Leclerc) 118. Lebensfunctionen der Pilze (Muentz) 118. Buttersäuregährung (Schützenberger) 153. Gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure (Neubauer) 154. Ein Gährungsversuch (Schumann) 164. Wirkungen der Salicylsäure (Kolbe) 169. Neue Beobachtungen über die Natur der Alkoholgährung (Pasteur) 185. Buttersäuregährung (Schützenberger) 199. Keimungsprocess (Kühnemann) 215. Einw. des Borax auf die Gährung (Schnetzler) 215. Keimung (Leclerc) 245. Chem. Vorgänge bei der Keimung von Pisum sativum (Kellner) 276. Charakter einiger ungeformten Fermente (Zulkowsky u. König) 276. Einfluss farbigen Lichtes auf die Assimilation (Weber) 293. Keimung der Samen im Stickoxydulgase (Cossa) 293. Keimung, Wachsthum und Embryoentwicklung der Cuscuteen (Koch) 294 Salicylsäure u. Keimung (Vogel) 311. Ernährung der Zuckerrübe (Bretschneider) 325. Function des Kalkes bei Keimpflanzen der Feuerbohne (Boehm) 342. Ausscheidung von Kohlensäure durch Pflanzenwurzeln (Mercadante u. Colosi) 358. Reagentien auf Sauerstoff u. Bedeutung ders. für die Vermehrung der Hefezellen (Brefeld) 359. Ungeformte Fermente u. ihre Wirkungen (Hüfner; Marckwort u. Hüfner) 375. Chem. Vorgänge in der Pflanze (Emmerling) 423. Einfl. des Borax auf die Gährung und Fäulniss (Schnetzler) 423. Respiration von Wasserpflanzen u. über eine mit Wasserstoffabsorption verbundene Gährung (Böhm) 438. Vertheilung des Zuckers und der Mineralbestandtheile in der Runkelrübe (Violette) 447. Gährungsgase aus Sumpf- und Wasserpflanzen (Böhm) 452. Invertirender Bestandtheil der Hefe (Donath) 518. Mahagoniholz (Cazeneuve u. Latour) 519. Schleimgährung (Baudrimont) 533. Einfl. der comprimirten Luft auf die Gährungserscheinungen (Bert) 533. Chemische u. physiologische Fermente (Müntz) 534. Veränderung der Eigenschaften der Fermente durch Salicylsäure (Schaer) 584. Geeignetste Form des Stickstoffs zur Ernäh-

rung der Pflanzen (Lehmann) 584. Wurzelbildung der Nadelhölzer (Nobbe) 613. Athmung beim keimenden Weizen (Mayer) 613. Keimung (Dehérain) 613. Bildung des Zuckers in den Früchten (Mercadante) 629. Keimung der Gerste (Leclerc) 664. Nitritbildung durch Bakterien (Meusel) 678. Entstehung hoher hydrostatischer Druckkräfte in Pflanzenzellen (Pfeffer) 678 Sauerstoffabscheidung aus Pflanzentheilen (Mayer) 678. Charakter einiger ungeformten Fermente (Zulkowsky u. König) 760. Ausscheidung von Wasserdampf aus den Pflanzen (Edler) 760. Verh. der Alkoholhefe in sauerstofffreien Medien (Traube) 775. Sauerstoff übertragende Wirkung der Bakterien (Traube) 787. Bedeutung der organ. Säuren in den Pflanzen (Mayer) 787. Einfl. des Lichtes auf die Bildung von Spaltungsproducten der Eiweissubstanzen bei der Keimung des Kürbis (Sabanin und Laskovsky) 789. Einfl. des Abblattens der Zuckerrüben auf das Wachsthum ders. (Violette) 807. Giftige Eigensch. der Gährungsalkohole (Dujardin-Beaumetz und Audigé) 807. Giftige Wirkungen der Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2}$ (Rabuteau) 807.

### Agriculturchemie.

Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd (Hossford) 85. Atmosphärisches Ammoniak (Schlösing) 133. Verbesserung der Qualität der Zuckerrübe (Viollette) 164. Schädliche Einw. des Hüttenrauches u. des Steinkohlenrauches auf das Pflanzenwachsthum (Stöckhardt) 255. Rübenculturversuche (Sestini, Marro u. del Torre) 278. Einfl. des schwefels. Ammoniaks auf den Anbau der Zuckerrübe (Lagrange) 278. Futterkräuter der römischen Campagna (Sestini, Marro u. Misani) 278. Absorption des atmosphär. Ammoniaks durch die Erde (de Luca) 278. Absorptionsvermögen der Ackererden (Frey) 314. Bodenabsorption (Pillits) 342. Entsalzung der salzigen Bodenflächen im mittägigen Frankreich (Joannon) 394. Dauer der Wirkung verschiedener Dünger (Lawes und Rothamstedt) 408. Düngung der Weingärten mit Kalisalzen 527. Theepflanzungen Indiens (Brown) 550. Zusammensetzung der Drainwässer (Völcker) 621. Vegetationsversuche mit Oxalis acetella (Mercadante) 678.

## Thierchemie.

### Bestandtheile des Thierkörpers.

Alkaloidartiger Körper des Organismus (Dupré) 22. Bilirubin (Thudichum) 36. Vork. von Dextrin im Harne (Reichardt) 53. Protamin, Guanin u. Sarkin als Bestandtheile des Lachssperma (Piccard) 53. Neuer Bestandtheil des Hundeharns (Jaffé) 53. Harnfarbstoffe aus der Indigogruppe und Pankreasverdauung (Nencki) 54. Verh. des Nitrotoluols im thier. Organismus (Jaffé) 54. Eisengehalt des Blutes (Piccard; Edwards) 54. Gallenfarbstoffbildung (Tarschanoff) 102. Alkaloidartige Substanz aus den Verdauungsorganen (Selmi) 102 Magensaft (Rabuteau) 119. Septicin (Hager) 134. Gallenfarbstoffe (Maly) 135. Gegenwart von Kupfer im thierischen Organismus (Bergeron u. L'Hôte) 153. Bildung des Harnstoffs im Thierkörper (Salkowski) 183. Zur Statik des Leberglykogens (v. Wittich) 184. Eigenschaften des Hämoglobins (Schaer) 199. Cholesterin (Méhu) 215. Abscheidung freier Säuren aus dem alkalisch reagirenden Blute (Ralfe) 229. Freie Säure des Magensaftes (Laborde) 229. Eisengehalt des Harnes und der Milch (Magnier) 230. Eigenthüml. pathologischer Harn (David) 230. Harnfarbstoffe aus der Indigogruppe (Niggeler) 246. Indol aus Eiweiss (Kühne, Nencki u. Frankiewicz) 261. Spaltungsproducte des Albumins (Schützenberger) 279. Harnfarbstofflehre (Bogomoloff) 279. Zur Kenntniss der Milch (Schmidt) 310. Urochloralsäure (Musculus und Mermé) 393. Xanthin u. Harnsäure im Harn eines kranken Schafbockes (Weiske) 472. Neuer Körper im Chloralharn (v. Mering und Musculus) 504. Kali-, Natron- u. Chlorgehalt der Milch (Bunge) 551. Fleisch des Ochsen u. Fleisch des Pferdes (Leyder u. Pyro) 584. Albumin- und Proteïnkörper (Schützenberger) 584. Glykogen und Glykokoll in Pecten irradians (Chittenden) 613. Stickstoffgehalt des verschimmelten Milchserums (Sestini u. Del Torre) 629. Stickstoff- und Eiweissgehalt der Frauenmilch (Nencki) 664. Eisengehalt der Milz (Nasse) 671. Harn Neugeborener (Martin, Ruge und Biedermann) 679. Brenzkatechin in dem Urin eines Kindes (Ebstein u. Müller) 788. Gallenfarbstoffe (Maly) 790.

### Thierphysiologie.

Resorption und Secretion der Nahrungsbestandtheile im Verdauungscanale des Schafes (Wildt) 40. Chemie der Knochen (Aeby) 54. Verh. der rothen Blutkörperchen zu Tinctionsmitteln u. zur Gerbsäure (Laptschinsky) 135. Coaguliren des Eiweisses (Gautier) 164. Einfl. der Nahrung auf Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureausscheidung des Menschen (Speck) 181. Verh. des Neurins gegen Eiweisskörper (Mauthner) 182. Bedeutung des leimgebenden Gewebes für die Ernährung (Voit) 245. Gase bei künstlicher Pankreasverdauung (Kunkel) 262. Absorption von Sauerstoff durch Blut (Bert) 262. Wirkung der Ammoniaksalze im thierischen Organismus (Lange) 279. Antiseptische Wirkung des Campecheholzes (Cotton) 280. Ausscheidung von gasförmigem Stickstoff aus den im Körper umgesetzten Eiweissstoffen (Seegen u. Nowak) 325. Verbindungsform der Salicylsäure und des salicyls. Natriums im Blute (Feser und Friedberger) 359. Mengenverhältnisse der durch Respiration u. Perspiration ausgeschiedenen Kohlensäure bei verschiedenen Thierspecies (Pott) 376. Chem. Zusammensetzung u. physiolog. Bedeutung der Peptone (Maly) 393. Unters. über die Eiweisskörper (Knop)

395. Charakteristik der Pankreaspeptone (Kistiakowsky) 408. Constitution des Gehirns (Thudichum) 408. Elimination der chlors. Salze aus dem Organismus (Rabuteau) 452. Einw. des pankreatischen Glycerinauszuges auf Essigsäureäther (Heritsch) 471. Zusammensetzung der in das Blut eingetretenen Nährfette (Röhrig) 487. Zuckerbildung bei einigen Seethieren (Piccard) 487. Verh. des Sarkosins im Organismus (Baumann u. v. Mering; Salkowski) 505. Peptone u. Ernährung mit dens. (Plosz) 518. Verh. der Salicylsäure im Organismus (Piccard) 518. Einfl. der Säuren u. Alkalien auf das Leberferment (Ebstein und Müller) 518. Wirkung des Ammoniaks im thierischen Organismus (Funke und Deahna) 519. Einfl. einiger Arzneimittel auf den Gasaustausch bei Thieren (v. Boeck u. Bauer) 519. Coagulation des Blutes (Gautier) 534. Harn eines an Leukocythämie Erkrankten (Pabst) 535. Zusammensetzung der Knochen bei verschiedener Ernährung (Weiske) 550. Wirkung des Ozons auf das Blut (Dogiel) 565. Localisation des Arsens in den verschiedenen Geweben vergifteter Thiere (Scolosuboff) 584. Constitution u. Darst. des Muscarins (Schmiedeberg u. Harnack) 629. Entstehung des Indigos im Thierkörper (Jaffé) 655. Einfl. der verminderten Sauerstoffzufuhr zu den Geweben auf den Eiweisszerfall im Thierkörper (Fränkel) 708. Einfl. des Scheerens bei Schafen auf die Verdaulichkeit des Futters u. Stickstoffumsatz (Weiske, Schrodt, Pott u. Kellner) 709. Wirkung von Arsenikbeigaben auf Futterausnutzung und Stoffwechsel (Weiske, Schrodt, Pott u. Kellner) 709. Einathmung von ver. dünnter u. verdichteter Luft (Drosdoff) 790. Umwandlung des Blutes in ein lösliches Pulver (Le Bon) 808.

## Medicinische Chemie.

Wirkung des Atropins und Physostigmins auf Pupille u. Herz (Harnack) 22. Pathologische Albumine (Birot) 54. Vergiftung mit Kleesalz (Müller) 103. Vergiftung durch Pikrinsäure (Aĕ) 216. Wirkung des Ammoniaks gegen Schlangenbisse 281. Verwendung der Salicylsäure in der Medicin 302. Antifebrile Wirkung der Salicylsäure (Fürbringer) 311. Antipyretische Wirkung der Salicylsäure (Buss) 311. Thymol als antiseptisches u. antifermentatives Mittel (Lewin) 359. Wirkung der Salicylsäure als Medicament (Wagner; Fontheim; Feser u. Friedberger) 375. Salicylsäure in der Veterinärpraxis (Zürn) 376. Arzneiliche Wirkungsweise des Jodkaliums (Kämmerer) 488. Einfl. des Chloralhydrates auf die Reizbarkeit des Nervensystems (Rokitansky) 519. Therapeutische Wirkung d. Conchinins (Jobst) 519. Wirkung des Leberthrans (Buchheim) 519. Wirksame Bestandtheile des Mutterkornes (Buchheim) 566. Amylnitrit als Gegengift für Chloroform (Bader) 654. Antiseptische Wirkung der Salicyl- u. Benzoësäure (Salkowski) 664. Zwei neue giftige Substanzen (Husemann) 679. Medicin. Unters. der Cotorinde (Wittstein, Harz u. v. Gietl) 679. Verh. des Indigcarmins in den lebenden Geweben (Arnold) 788. Beeinflussung der grossen Körperfunctionen durch Cumarin (Köhler) 790.

## Hygiene.

Borsäure als Mittel gegen das Säuren der Milch (Hirschberg) 86. Ozonwasserschwindel (Böttger) 86. Fleischfuttermehl (Frühling u. Schulz) 280. Salicylsäure (Rozsnyay) 280. Vergiftung mit arsenikhaltigem Fuchsin (Husemann) 281. Unters. der Luft in Wohnzimmern mit arsenikhaltigen Tapeten (Hamberg) 281. Einw. von Wasser auf Blei (Böttger) 325. Zur Bestattungsfrage (Winkler) 343. Ist das Trinkwasser Quelle der Typhusepidemien? (v. Pettenkofer) 424. Arsenhaltige rothe Tapetenfarbe (Reichardt) 439. Sumpfgasfäulniss (Popoff) 470. Wasser des k. k. Artillerie-arsenals in Wien (Volkmer) 488. Verh. von Meerwasser zu Blei (Kaiser) 488. Einw. von Nahrungsmitteln und Medicamenten auf bleihaltiges Zinn (Fordos) 519. Xanthogensaures Kalium als Mittel gegen Phylloxera (Zöller u. Grete) 519. Hopfensurrogate (Siegfried) 664. Zusammensetzung einiger Baseler Biere (Goppelsröder) 679. Neue Ventilationsmethode (Tobin) 710. Arsengehalt violetfarbiger Gespinnstfasern u. Gewebe 786.

## Pharmaceutische Chemie.

Darst. von Kaliwasserglas für chirurg. Zwecke (Regnauld) 12. Toxikolog. Unters. über Cyankalium (Jacquemin) 54. Prüfung von Bromkalium (Biltz) 54. Aetzstifte (Steffen) 103. Chloroform (Ulex) 103. Antisept. Eigenschaft der Salicylsäure gegenüber der Carbolsäure (Müller) 105. Chininpräparate (Schrage) 119. Darst. der Magnesia sulphurosa (Hager) 135. Löslichkeit des Borax und des Weinsteins in Glycerin (Schulze) 199. Verfälschungen der Rhabarber (Howie) 199. Pharmakol. wirksame Bestandtheile d. Digitalis purpurea (Schmiedeberg) 262. Scammonium (Hess) 279. Neutrales gerbsaures Chinin (Rozsnyay) 279. Ditain (v. Gorup-Besanez) 279. Anfertigung medicinischer Präparate (Marquis) 343. Javanische Cinchona Calisaya (Hesse) 377. Bildung des Kermes (Weppen) 377. Ditarinde (Hesse) 393. Campher des Ledum palustre (Tropp) 393. Balsame des Liquidambar Styraciflua u. des L. orientale (Maisch) 439. Chininsalze der Salicylsäure u. Carbolsäure (Jobst) 439. Senegin (Christophsohn) 439. Wirkung des Jodkaliums (Buchheim) 488. Ueber das Jervin (Mitchell) 510. Senföl aus Allylalkohol 526. Digitalin (Nativelle) 526. Eisen nicht fällende Chinapräparate (Borland) 542. Galbanum- u. Ammoniakgummi (Hirschsohn) 552. Verfälschung des Drachenblutes (Bretet) 558. Citronella-Oel 558. Chitin (Bütschli) 566. Californisches Opium 575. Löslichkeit des

Bittermandelöls in Wasser (Flückiger) 583. Kumysextract (Nessler) 640. Irisöl, Oleum-Iridis Florentinae (Hager) 688. Cubebenöl (Oglialoro) 776. Jaborandis (Baillon) 790. Flaschenfüllung der natürlichen Eisensäuerlinge (Husemann) 790.

---

# VI. Mineralog. u. geolog. Chemie.

## Mineralogische Chemie.

### Allgemeines.

Gleichzeitige Bildung verschieden krystallisirter Mineralien in der Mineralquelle von Bourbonne les Bains (Daubrée) 230.

### Krystallographisches.

Krystallogr. Beobachtungen am Aragonit und Arsen (v. Zepharovich) 281. Pseudomorphosen von der Gestalt des Orthoklas (Philipps) 630.

### Specielle Mineralogie.

Nordamerik. Tellur- und Wismuthmineralien (Genth) 7. Vork. der Silbererze in den Ver. Staaten (Burthe) 7. Zinkblende (Smith) 36. Zusammensetzung des Autunits (Church) 36. Siegburgit (von Lasaulx) 36. Zusammensetzung des Vesczelyts (Schuchardt) 36. Arsenkrystalle von Joachimsthal (Zepharovich) 69. Vork. von Kieselsäure auf der Insel Vulcano (Baltzer) 70. Reichardtit, ein neues Mineral von Stassfurt (Krause) 119. Aphrosiderit (Nies) 127. Titaneisenkrystalle (de Kokscharow) 184. Triklinische Feldspathvarietäten (Des Cloizeaux) 184. Zusammensetzung des Autunits (Church) 230. Neues Vork. von Jodsilber im Ural (Eremejeff) 230. Vork. des Lithiums in den Sedimentärgesteinen (Hilger) 230. Vork. von Thallium im Carnallit (Hammelbacher) 230. Verwachsungen von Quarzkrystallen auf Kalkspath (Frenzel u. vom Rath) 230. Neues Mineral aus Vermland (Blomstrand) 231. Californisches Quecksilber (Ernst) 312. Chromgehalt des Smirgels u. des Bolus (Kaemmerer) 360. Span. u. algierische Eisenerze 400. Mineralien aus Cornwall (Church) 408. Vork. des Vanadins in verschiedenen Gesteinen (Hayes) 408. Andrewsit und Chalkosiderit (Maskelyne) 408. Cronstedtit von Přibram (Janovsky) 452 Südost-tirolische Dolomitstöcke (v. Mojsisovics) 472. Verwachsungen von Quarzkrystallen auf Kalkspath (Frenzel u. vom Rath) 505. Pseudomorphe Monticellite (vom Rath) 505. Zwillinge des rhombischen Schwefels (vom Rath) 505. Vork. von bunten Turmalinen (Credner) 505. Achromatit (Mallet) 552. Pseudomorphosen von der Gestalt des Orthoklas (Phillips) 552. Vork. von Stein- u. Kalisalz bei Peine (Bingmann) 566. Spanische Kiese 623. Diabantit, Zonochlorit und Chlorastrolit (Hawes) 630. Chondrodit (Dana) 630. Gastaldit (Cossa) 630. Andrewsit u. Chalkosiderit (Maskelyne) 630. Cronstedtit (Janovsky) 630. Schraufit (v. Schröckinger) 645. Feldspathvorkommen im Odenwald (Bischof) 645. Neues Schwefellager 720. Wennenberg. Lava aus dem Ries (Frickhinger) 791. Eigenthüml. Mineral vom Aetna (Silvestri) 791. Tellurhaltige Mineralien aus Chili (Domeyko) 808. Lievrit (Lipöcz) 808.

## Geologische Chemie.

### Allgemeines.

Blitzröhre (Harting) 70. Reiseskizzen aus den Ver. Staaten (Hartmann) 104. 121. 138. 168. Wismuthlager in Frankreich (Carnot) 184. Lagerstätten des Sphärosiderits (Mendelejeff und Inostranzeff) 231. Eisenerze im südl. Russland (Menschutkin und Lund) 231. Guanolager im südl. Peru (Seyffart) 233. Ergänge von Langenstriegis bei Frankenberg (Jentzsch) 282. Neue Vorkommnisse im Stassfurter Salzwerk (Krause) 312. Reiseskizzen aus den Ver. Staaten von Nordamerika (Hartmann) 344. Lagerstätten von Schwefel in Sicilien 447. Bildung des Guano (Habel) 506. Nordisches Diluvium in Böhmen (Credner) 604. Vorkommen von Nickelerzen in Neu-Caledonien 640.

### Gesteine.

Guano 32. Gewinnung von salpeters. Natron (Flagg) 70. Zur Kenntniss der Ackererden (Knop) 184. Vork. von bituminösem Schiefer in Galizien (Windakiewicz) 495. Entstehungsweise der granitischen Gänge des sächsischen Granulitgebirges (Credner) 552.

### Anthracide.

Erdwachs- und Petroleumgruben in Galizien (Fauck) 7. Petroleumgewinnung in Galizien (Windakiewicz) 16. Petroleumproduction in Russland 224. Erdöllagerstätten am nordöstl. Ufer des kaspischen Meeres 429. Fichtelit u. Reten (Schmidt) 453. Fossile Kohle auf der Insel Suderöe (Beghin u Mène) 505. Urnenharz (Hostmann und Flückiger) 567. Bergöl auf der Insel Zante (Landerer) 808.

### Wasser.

Thermen von Trentschin-Teplitz (Schneider) 7. Euganäische Thermen von St. Helena (Schneider) 7. Zusammensetzung der Schwefelquellen in den Pyrenäen (Filhol) 184. Eisensäuerlinge von St. Moritz im Oberengadin (Husemann) 231. Vergleich zwischen den natürl. u. künstl. Mineralwässern des Handels (Almén) 231.

Schwefelwasser von Bir Keraui (Hessert) 311. Analyse des Grindbrunnens zu Frankfurt a. M. (Fresenius) 313. Alkalische Sulphüre in Mineralwässern (Pollacci) 360. Poschitzer Sauerbrunnen (Kachler) 452. Mineralquellen von Tarasp (Husemann) 452. Mineralquellen von Birresborn (Vohl) 473. Wasser des Utz'schen Mineralbades bei Amberg (Schober) 646. Arsenhaltige Eisen-Natronsäuerlinge im Sinesthrathale (Husemann) 654. Analyse der Moritzquelle in Sauerbrunn bei Rohitsch (Buchner) 742. Zusammensetzg. des Schwefelwassers von Bir Keraui (Volhard) 743. Trinkwasser von Mechernich am Bleiberg (Meyer) 743.

**Luft und Gase.**

Staubkörperchen u. Salze im Schnee (Tissandier) 119. Die in den Kohlen von Süd-Wales eingeschlossenen Gase (Thomas) 409. Boden u. Bodengase (v. Fodor) 693.

**Meteoriten.**

Meteorit aus Huesca in Spanien (Pisani) 36. Meteorit von Roda (Daubrée) 36. Bildung von Meteoriten (Tschermak) 453. Meteorit von Nash County (Smith) 630. Meteoreisen von Dickson (Smith) 630. Meteoreisen aus Jova (Wright) 645. Bildg. d. Meteoriten (Tschermak) 743. Zwei neue Meteoriten aus der Wüste Atacama (Domeyko) 808.

# VII. Analytische Chemie.

## Allgemeines, Reagentien und Apparate.

### Allgemeines.

Anw. von übermangans. Kali in volumetrischen Analysen (Parnell) 36. Apparat zum Messen der Gase (Maumené) 36. Gefässe aus böhm. Glase bei der chem. Analyse (Truchot) 37. Darst. von reinem kohlens. Kali, Natron und absolut. Alkohol (Smith) 103. Uebermangans. Kali als Reagens auf unterschweflig. Natron (Haugk) 136. Winkelspiegel zu Scheibler's gasvolumetr. Kohlensäureapparate (Gawalovski) 184. Modification des Knop'schen Azotometers (Wagner) 184. Neue Ventilbürette (Reischauer) 231. Bürette für volumetrische Analysen (Pinchon) 246. Verbesserter Erdmann'scher Schwimmer (Volhard) 294. Salicylsäure in der analytischen Chemie (Mohr) 318. Reducirende Wirkung von Zucker u. Harnsäure in der Kälte (Seegen) 361. Rothholz als Indicator bei maassanalyt. Operationen (Stolba) 394. Apparat zum Titriren des Alkohols in den Weinen (Malligand) 409. Schwefelwasserstoff-Apparat (Kern) 409. Schmelzpunktbestim. einiger organ. Körper (Wolff) 439. Quantit. Spectralanalyse bei den Titrirmethoden (Vierordt) 473. Eggertz colorimetrische Probe (Morrel) 512. Neue Reaction des Pfeffermünzöles (Roucher) 526. Elektrolytische Metallproben 527. Reaction des Schwefelkohlenstoffs (Saint-Pierre u. Jeannel) 535. Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette (Angell) 568. Verwendung der Salicylsäure beim Titriren (Weiske) 599. Reagens auf Sulphocarbonate (Mermet) 599. Salzsäurereaction bei der Prüfung des Arrow-Root (Schaer) 600. Chemische Untersuchungen von Brunnen-, Fluss- und Quellwässern (Prigel) 665. Reagentien auf Alkaloide (Selmi) 680. Absorptionsspectren verschiedener Farbstoffe (Vogel) 776. Azotometrie (Knop) 791.

### Elementar-, Gas- und Wasseranalyse.

Quant. Best. des Wassers (Laspeyres) 136. Luft u. Wasser (Reichardt u. Erhart) 246. Maassanalyse (Jean) 262. Unters. von Generatorgasen, Hohofengasen, Leuchtgas etc. (Stöckmann) 295. Quantit. Bestimm. des Abdampfrückstandes eines Wassers (Wittstein) 567. Elementaranalyse mittels Quecksilberoxyd (Mitscherlich) 600. Best. des Wassers (Voit u. Forster) 792.

## Analyse anorgan. Verbindungen.

### Metalloide.

Quantit. Best. des Tellurs (Kastner) 536.

Best. von Schwefel in Roheisen oder Stahl (Brown) 262. Schwefelsäurebestimmung in den natürl. Wässern (Hempel) 326. Schwefelbestimmungsmethode (Muck) 326. Best. des Schwefels in Steinkohlen (Hayes) 488. Best. des Schwefelkohlenstoffs in den Sulphocarbonaten (Mermet u. Delachanal) 599. Best. des Schwefelkohlenstoffs in den Sulphocarbonaten des Kaliums u. Natriums (David u. Rommier) 646.

Chlorbestimmung im Harne (Falck) 167. Prüfung der käufl. Salzsäure auf schweflige und arsenige Säure (Hilger) 453. Best. der Chloride und Chlorate (Rabuteau) 454. Best. des Chlors (Kopp) 488.

Best. des Jods im Kupferjodür (Ulex) 87. Reduction der Jodsäure durch schweflige Säure (Salet) 395. Nachweis von Jod in Salpetersäure (Hilger) 454. Best. des Jods (Kopp) 488. Prüfung des Jodkaliums (Personne) 510. Prüfung des Jodkaliums auf Gehalt an Bromkalium (Biltz) 599.

Best. des Broms (Kopp) 488. Vorkommen von Bromoform im käuflichen Brom (Reymann) 489.

Auffindung d. Cyanwasserstoffs. (Lea) 199. Best. der Blaus. bei Vergiftungsfällen (Sokoloff) 361.

Volumetr. Best. der Phosphorsäure (Macagno) 231. Stickstoffhaltige Bestandtheile d. Harns

(Plehn) 473. Stickstoffbestimmung (Thibault) 553.
Nachweis der salpetrigen Säure (Gratama) 294. Nachweis von salpetriger Säure und Salpeters. im Wasser (Kämmerer) 360. Best. der Salpetersäure in Wasser (Gramp) 361. Salpetersäurebestim. in Wässern (Hoffmann) 439. Prüfung der Salpetersäure auf Jod (Hilger) 454. Best. der salpetrigen Säure in natürl. Gewässern (Plugge) 519.
Best. des atmosphärischen Ammoniaks (Schlösing) 167. Nachweis theerischer Stoffe im käufl. Ammoniak (Kupferschläger) 262. Absorption des Ammoniaks (Volhard) 326.
Maassanalyt. Best. der Phosphorsäure (Benoit) 424. Ausmittelung des Phosphors in gerichtlichen Fällen (Buchner) 535. Best. der phosphorigen Säure (Kraut) 553. Best. des Phosphors im Eisen (Alleyne) 664.
Best. des Arsens (Wittstein) 136. Trennung des Arsens von animalischen Stoffen (Gautier) 646. Best. des Arsens in organischen Substanzen (Gautier) 646.
Calorimetrische Kohlenstoffprobe (Kellberg) 36. Best. der Kohlensäure in kohlens. Salzen (Hessert) 263. Best. des Kohlenstoffs im Roheisen, Schmiedeisen und Stahl (Tamm) 263. Best. der atmosphär. Kohlensäure (Tissandier) 343. Chem. Analyse des Graphits (Wittstein) 377. Kohlensäuregehalt d. Grundluft (Port) 454. Best. der Kohlensäure (Fresenius) 520. Unterscheidung d. freien Kohlensäure im Trinkwasser von der an Basen gebundenen (v. Pettenkofer) 567. Best. der atmosphärischen Kohlensäure (Fittbogen und Haesselbarth) 694.
Best. der Borsäure (Ditte) 199. 216. 425.

### Metalle.

Neue Reaction auf Kaliumsalze (Stolba) 395. Prüfung des chlors. Kalis (Hilger) 440. Best. des Kalis als Kaliumplatinchlorid (Krause) 520. Best. von Kali in Form von überchlors. Kali (Kraut) 520.
Löslichk. der kohlens. Magnesia in bors. Alkalien (Wittstein) 119.
Best. von Eisen in Eisenerzen (Esilman) 104. Calorimetr. Best. d. Eisens in Wässern. (Carnelley) 104. Maassanalyt. Zinkbestimmung (Fahlberg) 184. Best. von Eisenoxyd (Friedel) 281. Best. kleiner Mengen Kobalt im Nickel (Fleitmann) 295. Best. des Eisens in seinen Erzen (Hartley) 425. Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde (Flight) 425. Maassanalyt. Best. des Zinks (Gallotti) 520. Volumetrische Best. des Zinks (Lyte) 553. Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde (Flight) 646. Best. des Mangans im Spiegeleisen, Stabeisen u. Stahl (Kern) 679.
Trennung des Zinns von Antimon und Arsen (Winkler) 535.
Verh. des Titans zu Reagentien in phosphorsäurehaltigen Eisenerzen (Bogardus) 37. Titrirverfahren für Kupfer (Lagrange) 168. Quantit. Best. des Cadmiums (Follenius) 184. Erkennung des Molybdäns (Maschke) 200. Trennung von Titansäure (Friedel) 281. Maassanalyt. Best. der Molybdänsäure (Wernecke) 326. Analyse von Kupfernickellegirungen (Herpin) 327. Quantit. Analyse d. Zinnobers (Gramp) 344. Nachweis von Blei in Verzinnungen (Fordos) 378. Prüfung des Conchininsulphates (Hesse) 378. Maassanalyt. Bestimm. des basisch salpeters. Wismuths (Benoit) 424. Neue Reactionen für Wolfram (Mallet) 553.

## Analyse organ. Verbindungen.

Best. der essigsauren Salze und der Essigsäure (Witz) 8. Erkennung der Chinaalkaloide (Schrage) 54. Unters. der Fructus Papaveris auf Morphin etc. (Krause) 54. Galle u. Schwefelsäure als Reagens auf Glykoside (Almquist) 55. Chem. Werthbestimmung des Pepsins (Rennard) 87. Best. des Traubenzuckers (Champion u. Pellet) 119. Codeïnreaction (Calmberg) 119. Best. des Harnstoffs (Apjohn) 168. Quantit. Best. des Milchfettes (Löwit) 184. Quant. Best des Glykogens in der Leber (Salomon) 185. Neue Reaction für Albuminate und Peptone (Adamkiewicz) 201. Nachweis von Fuselöl im Alkohol (Bettelli) 231. Prüfung auf Carbolsäure (Whewell) 231. Pikrinsäure, das beste Reagens auf Eiweiss im Harn (Galippe) 232. Best. des Gerbstoffes (Grassi) 232. Best. des Zuckers im Harn (Strohl) 232. Untersuchung des Rohanthracens auf Anthracengehalt (Davis) 239. Reduction einiger stickstoffhaltiger Substanzen des Organismus (Engel) 246. Best. des Harnstoffs u. Zuckers (Cotton) 263. Jodkaliumwismuth als Reagens auf Alkaloide (Fron) 263. Chloralkalien als Reagentien auf Morphin und andere Alkaloide (Wellkome) 263. Nachweis von Morphin (Husemann) 264. Trennung der fetten Säuren vom gewöhnlichen Harze (Barfoed) 314. Erkennung eines Alkoholgehaltes im Aether (Stefanelli) 327. Prüfung auf primäre Amine (Weith) 378. Nachweis des Albumins im Harn (Hilger) 440. Best. des Oreins (Reymann) 455. Neue Reaction auf Brucin (Flückiger) 455. Nachweis der Gallensäuren und Gallenfarbstoffe im Harn (Hilger) 455. Stickstoff- und Eiweissgehalt der Frauen- und Kuhmilch (Liebermann) 489. Harnsäurebestimmung (Fokker) 520. Böttger'sche Zuckerprobe (Brücke) 536. Best. des Rohrzuckers (Nicol) 536. Best. der Essigsäure im holzessigs. Kalk (Fresenius) 536. Modification der Gallenfarbstoffprobe (Fleischl) 568. Quant. Best. ätherischer Oele (Osse) 600. Best. des Säuregehaltes in fetten Oelen (Burstyn) 655. Quantit. Best. des Vanillins in der Vanille (Tiemann u. Haarmann) 666. Reactionen des Hämoglobins und seiner Derivate (Husson) 694. Best. des freien Sauerstoffs im Harn (Freire) 695. Best. der Alkaloide u. Säuren der Chinarinden (Cattan) 720. Best. des Eiweisses in thierischen Flüssigkeiten (Heynsius) 795.

### Technische Analyse.

Seifenanalyse (Moffit) 8. Seifenuntersuchung (Meister) 37. Zerstörung der Codices und Palimpseete durch moderne Gelehrte (Holz-Ostenwald) 37. Verfälschung des Safrans (Müller) 56. Unters. des Bieres auf fremde Zusätze (Wittstein) 119. Best. des Eisens in schwefelkieshaltigen Thoneisensteinen (Jack) 119. Prüfung des Kaffees (Wittstein) 136. Best. des Methylalkohols im käufl. Holzgeist (Fischer) 136. Gerichtlich-chemische Expertise (Poehl) 217. Auffindung von Alaun im Brode (Wanklyn) 231. Best. des Eisens in Pyriten (Stock und Jack) 231. Best. von Glycerin und Bernsteinsäure im Weine (Macagno) 231. Milchanalyse (Redwood) 232. Hopfenprobe (Vogel) 247. Unters. italienischer Weine (Sestini u. del Torre) 248. Guajaktinctur zur Erkennung einer Verfälschung des Kirschwassers (Boussingault) 264. Untersuchung d. Wachses (Hager) 272. Unters. der Butter auf Talg (Hager und Kuntmann) 286. Klärung der Schlämmwasser bei Bodenanalysen (Laufer) 295. Unterscheidung des Petrolbenzins u. Steinkohlenbenzins (Hager) 314. Untersuchung d. fossilen Kohlen (Wittstein) 327. Prüfung des Zimmtkassienöles des Handels (Hager) 327. Prüfung der Marantastärke (Calmberg) 328. Best. des Feingehaltes der Silberwaaren (Sire) 344. Auffindung von Alkohol im käuflichen Holzgeist (Berthelot) 409. Auffindung von Methylalkohol im Weingeist (Riche u. Bardy) 409. Zuckerbestimmung (Stewart) 425. Analysen einiger österr. Biere (Kohlrausch) 430. Prüfung der Marantastärke (Hager) 440. Prüfung der Milch (Hilger) 454. Verfälschungen der Gewürze (Hilger) 454. Erkennung der Farbstoffe zum Färben des Weines (Stierlein) 473. Forstlich-chemische Untersuchungen (Dulk) 474. Best. organischer Stoffe in Knochenkohle (Thorn) 474. Prüfung käuflicher Essigsorten (Hilger) 489. Verfälschung des Leinöls mit Leberthran 512. Neue Verfälschung von Portwein (Shuttleworth) 512. Erkennung eines gut ausgegohrenen und abgelagerten Bieres (Krähl) 524. Chem. Analyse der Pottasche (Wittstein) 568. Unters. der Rauchgase (Aron) 600. Verfälschung des Guanos (Jean) 614. Unters. der Rauchgase (Orsat) 666. Fälschung von Nelkenöl (Schaer) 701. Böttger'sche Zuckerprobe (Brücke) 733. Ermittelung der chem. Zusammensetzung der Hohofengase und Hohofenschlacken (Kent) 792.


---

# VIII. Technische Chemie.


## Allgemeines, Apparate, Maschinen.

Glas-Zinkofen für Blendeverhüttung (Thum) 23. Verbesserter Argandbrenner für Gasbeleuchtung (Silber) 30. Reiseskizzen aus den Ver. Staaten (Hartmann) 56. Rotirender Röstofen (Locke) 70. Pernot's rotirender Puddelofen (Henry) 71. Zukunftsbetrachtung für Schwefelsäurefabrikanten (Bode) 88. Gasgeneratoren u. -Condensatoren zu Falun (v. Steyern) 104. Raffination des Rohpetroleums (Ott) 104. Puddelprocess (Vollmann) 104. Puddelöfen (Riley u. Henley) 121. Chlorverbindungen im Hohofen (Meineke) 138. Temperaturunterschiede im Bessemer- und Martin-Siemensofen (Jordan) 159. Functionen des Gloverthurmes (Vorster) 344. Trockne Gasuhr (Frese) 410. Apparat zur continuirlichen Darst. von Superphosphaten (Thibault) 410. Trockne Gasuhren (Heeren) 425. Wasserversorgung deutscher Städte (Fischer) 455. Continuirlicher Canalofen für Ziegelsteine, Thonwaaren, Cäment, Kalk u. Gyps (Fischer) 455. Condensator für Quecksilberdämpfe (Randol und Fiedler) 455. Functionen des Gloverthurmes (Lunge) 474. Misch- und Filterapparat zum Entfärben von Paraffin (Ramdohr) 474. Raffiniren des silberhaltigen Werkbleies (Rozau) 474. Chemische Vorgänge beim Schmelzen des Glassatzes (Schott) 475. Einw. von Druck u. Kälte auf die gasförmigen Destillationsproducte von bituminösen Schiefern (Colemann) 553. Abssüssen des Chlorkaliums (Krause) 568. Luftcompressionsmaschine (Johnston) 680. Stassfurter Kaliindustrie (Frank) 710. Einfl. verschiedener Lösungen auf das Rosten des Eisens (Wagner) 728. Kieseritwäsche u. Darst. von Kieseritsteinen (Krause) 798.

### Metalloide.

Gewinnung des Jods aus den natürl. Phosphaten (Thiercelin) 70. Deacon's Chlorbereitung (Mylius) 686.

Schwefelsäurefabrication (Büchner) 70. Verstärkung der Schwefelsäure im Gloverthurm (Bode) 344. Concentration der Schwefelsäure (Bode) 455. Fabrication der Schwefelsäure (Hasenclever) 474. Fabrication von Schwefelsäure (Hasenclever) 553. Schwefelsäurefabrication (Bode) 680. Reinigung der Schwefelsäure von Arsen (Thorn) 710. Bildung von wasserfreier Schwefelsäure (Bode) 795.

### Alkalien, Glas, Salze.

Fabrication von Aetznatron (Morrison) 233. 425. Essigs. Natron und Essigsäure aus Holzessig (Dollfus) 728.

Fabrication des Glaubersalzglases (Wagner) 137. Elastisches und dehnbares Glas (Fahdt) 192. Hellätzung des Glases mit Fluorwasserstoffsäure (Hock) 201. Bastie'sches Glas 207. Calcinglas (Guhrauer) 318. Gefärbtes Glas 366. Hartglas (Meusel) 384. Constitution des

Leuchtgases (Hill) 410. Naphtalin u. Petroleum als Ersatzmittel für Cannelkohle bei der Gasfabrication (Wagner) 575. Werth von Petroleum u. Steinkohlentheer zur Gaserzeugung (Wagner) 605. Verbesserung in der elektrischen Beleuchtung (Ladyguine) 655. Bereitung von Leuchtgas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen (Du Rieux und Devilder) 727. Selbstregulirender Gasmesser (Warner und Cowan) 727. Hydrür-Beleuchtungs-Apparat (Brix) 735. Fortschritte der Gasreinigung (Buhe) 795.

## Zünd- und Sprengstoffe.

Schwedische Zündhölzchenfabrication (Gintl) 287. Brain's Sprengpulver 736. Zündhölzchen auf der Wiener Weltausstellung (Gintl) 777.

## Fette.

Zusatz von Borax zur Milch beim Buttern (Hirschberg) 72. Kunstbutter (Mouries) 111. Recept zur künstl. Butter 367. Zersetzung der neutralen Fette (Bock) 425. Fabrication der grünen Schmierseife (Engelhardt) 558.

## Faserstoffe.

Neuere ausländ. Faserstoffe auf der Wien. Ausst. 1873. (Wiesner) 9. Degummiren der Seide 78. Rösten der Gespinnstpflanzen (Sestini) 233. Erkennung verschiedener Fasern in Geweben u. Fäden (Pinchon) 703. Arsengehalt violetfarbiger Gespinnstfasern und Gewebe 736. Unters. von türkischrothgefärbter Baumwolle (Kopp) 751.
Ausländ. vegetabil. Faserstoffe (Wiesner) 9.

## Papier.

Papierfabrication mittels Gombo (Landrin) 72. Papierfabrication (Girard) 233. Gutes wasserdichtes Papier 623.

## Verschiedenes.

### Fleckenreinigung.

Entfernung der Silberflecken von Kleidungsstücken 768.

### Diverse technische Notizen.

Gleichzeit. Entzündung vieler Gasflammen 32. Ermittelung des Klebergehaltes des Mehles (Kunis) 37. 81-Tons-Kanone zu Woolwich 78. Bleichen von Knochen und Elfenbein durch Terpentinöl (Cloez) 78. Löschen von brennendem Petroleum durch Chloroform 78. Stärke- und Albuminfabrication (Gintl) 89. Leichenverbrennung und Friedhöfe (Fischer) 89. Künstliche Därme aus Pergamentpapier 95. Klären der weingeistigen Schellacklösung (Peltz) 96. Chemikalien u. Droguen 109. Neue Art giftiger Kleiderstoffe (Gintl) 126. Schutz des Holzes gegen Feuersgefahr (Moore) 233. Phosphatdüngerfabrik in Graz (Schwarz) 233. Brunnschweiler's Caseïn-Leimpulver (Lauber) 240. Reibfläche für die sog. schwed. Zündhölzer 287. Entfuselungs- u. Klärungspulver für Liqueure (Plattner) 287. Grassamenfälschung (Kohlert) 295. Fabrication des Kirschwassers (Mühlberg) 296. Salicylsäure in der Kellerwirthschaft (Weidenbusch) 296. Verunreinigung der Flüsse durch Abflusswässer aus Färbereien etc. u. deren Verhütung 304. Luftfahrt des Ballons Zenith (Tissandier) 351. Verh. des Pergamentpapieres zu den Anilinfarbstoffen (Böttger) 366. Darst. von Kalkseife aus den Abfallwässern der Tuchfabriken (Landolt u. Stahlschmidt) 400. Galvanisirungen auf Glas u. Porcellan (Weiskopf) 431. Schlackenwolle (Meidinger) 464. Gold- und Silbertinten (Viedt) 496. Blaue Farbe der gebrauchten Zinkdestillirretorten (Degenhardt) 511. Schwarze Schreibtinten (Viedt) 536. Essbare Erdart (Brix) 542. Kaliumsulphocarbonat als Mittel gegen die Reblaus 543. Salicylsäure in chemisch-technol. Beziehung (Wagner) 544. Werth von Metallen 544. Sandblasindustrie 560. Schwarze Schreibtinten (Viedt) 568. Tinte für Chlorbleiche zum Stempeln und Zeichnen zu bleichender Baumwollen- u. Leinenstücke 576. Stiefelwichsen, -lacke und -salben (Viedt) 584. Gasdichter Stoff (Tieftrunk) 584. Amerikanische Fischblase 608. Hartglas zur Anfertigung imitirter Edelsteine (Macintosh) 623. Glasvergoldung mit Blattgold (Moeser) 623. Amerikanisches Sandblasverfahren 704. Ersatz für Knochenkohle (Meisens) 719. Chromleim (Schwarz) 738. Schwefelnatrium in der Gerberei (Eitner) 795.

### Statistisches.

Gold- u. Silberproduction auf dem Westabhange des Felsengebirges 1869—1872 16. Kohle aller Länder 30. Roheisenproduction der Ver. Staaten Nordamerikas (v. Ehrenwerth) 240. Kohlenproduction des deutschen Reiches 432. Hüttenproduction Preussens in den Jahren 1869—1873 528. Bergwerksproduction Grossbritanniens im J. 1873 559. Berg- und Salzwerksproduction im Preuss. Staate im J. 1874 606. 607. Statistische Mittheilungen über die Industrie von Leopoldshall u. Stassfurt (Krause) 671.

# REGISTER.

## Dritte Folge. Sechster Jahrgang. 1875.

### I. Sach-Register.


Abflusswässer, Verunreinigung der Flüsse durch — aus Färbereien etc. 304.
Abstossung durch Licht- und Wärmestrahlen (Neesen) 721. — durch Strahlung (Crookes) 177.
Acaroidharz (Wittstein) 560.
Acetamid, Verhalten dess. gegen Chlor (Prevost) 548.
Acetanilid, Einw. wasserentziehender Mittel auf dass. (Jackson) 706.
Acetessigester, Umwandlung dess. in Acetdichloressigester (Conrad) 661.
Acetol, fünffach-gechlortes (Friedel) 514.
Aceton, Einw. von Ammoniak auf dass. (Heintz) 18. — Verbindungen dess. mit Alkaloiden (Konrad) 74. — Einw. von Jodwasserstoffs. auf dass. (Kasanzeff) 340. (Silva) 612. — Verhalten dess. gegen Chlor (Grabowski) 804. — Condensationsproducte dess. (Claisen) 739. — Chlorderivate dess. (Bischoff) 757.
Acetovanilinsäure (Tiemann u. Nagai) 693.
Acetylchlorid, Einw. auf Urethan u. Oxamethan (Kretzschmar) 178.
Acetylchlorür, Einw. dess. auf Santoninsäure u. Santonin (Sestini) 645.
Acetylenderivate (Sabanejeff) 626.
Acetylendibromür (Sabanejeff) 626.
Acetylenkupfer (Berthelot) 84.
Acetylenperbromid, Einw. von Chlor auf dass. (Bourgoin) 18. — Identität der Bromderivate dess. mit denen des Tetrabromäthylenhydrürs (Bourgoin) 259.
Acetylensilber (Berthelot) 84.
Acetylentetrabromür (Sabanejeff) 626.
Acetylentriphenyltriamin (Sabanejeff) 626.
Acetylsantoninsäure (Sestini) 645.
Achillea ageratum L., Oel ders. (de Luca) 198.
Achromatit (Mallet) 552.
Acidum salicylicum 829.
Ackererde, Absorptionsvermögen ders. (Frey) 314. — Analysen ders. (Knop) 184.
Adhäsion, scheinbare (Stefan) 241.
Aepfel, Gas ders. (Bender) 181.
Aepfelsäure, neue (Bremer) 563. — Reindarstellung ders. (Hartsen) 194.
Aequivalentzahlen, Bedeutung und Werth ders. (Reichardt) 113.
Aethan, Bromderivate dess. (Tawildarow) 259.
Aethenylphenylendiamin (Ladenburg) 517.
Aethenyltoluylendiamin (Ladenburg) 517.
Aetherische Oele, Oxydation ders. (Kingzett) 422.
Aethyl, bernsteinsaures, Einw. von Kalium auf dass. (Remsen) 787.
Aethylacetbernsteinsäureester, zwei isomere (Wislicenus, Clowes, Huggenberg) 722.
Aethylacetchloressigsäureester (Conrad) 662.
Aethylalkohol, fünffach methylirter (Buttlerow) 194. — Vork. desselben im rohen Holzgeiste (Hemilian) 450.
Aethylbasen, Trennung ders. mittels Oxaläther (Wallach) 467.
α-Aethylcrotonsäure (Waldschmidt) 661.
Aethyldikresylamin (Girard) 583.
Aethyldiphenylamin (Girard) 163.
Aethylenbromür, Einw. dess. auf verdünnten Alkohol (Demole) 148. — Einw. dess. auf Methylsulphür (Cahours) 509.
Aethylenmilchsäure (Wislicenus) 722.
Aethylenthymol (Paterno) 324.
Aethylidenchlorid 829.
Aethyliden-Monoäthylat (Renard) 115.
Aethylidenoxychlorid (Lieben) 627. — Einw. dess. auf Zinkäthyl (Kessel) 132.
Aethyljodür (Silva) 611.
Aethylnitrolsäure (Meyer u. Locher) 212.
Aethyloxybenzoësäure (Oppenheim u. Pfaff) 662.
α-Aethyl-β-Oxybuttersäure (Waldschmidt) 661.
Aethylphloretinsäure (Körner u. Corbetta) 69.
Aethylpropylcarbinol (Lieben u. Völker) 659.
Aethylpropylketon, Reduct. dess. (Oechsner) 581.
Aethylsulphacetsäuren (Claesson) 275. 515.
Aethyltoluol (Jannasch und Dieckmann) 21.
Aethylvanillin (Tiemann) 692.
Aethylvanillinsäure (Tiemann) 692.
Aetznatron, Fabrication dess. (Morrison) 233. 425.
Aetzstifte (Steffen) 103.
Akroleïnbromid, Oxydationsproducte dess. durch Salpetersäure (Linnemann u. Penl) 690. (Tollens) 805.

Akrylsäure, Umwandlung ders. in Milchsäure (Linnemann) 690. — Lagerungsformel ders. (Linnemann) 690.
Alanin (Schützenberger) 667.
Alaun, Handelsbericht (Gehe u. Co.) 110. — Auffindung dess. im Brode (Wanklyn) 231.
Alaune, Formel ders. (Lupton) 114. 420.
Albumin, Einfluss dess. auf die Löslichkeit des Tricalciumphosphates (Mercadante) 790. (Schützenberger) 534. — pathologische (Birot) 54. — Spaltungsproducte dess. (Schützenberger) 279. — Nachweis im Harn (Hilger) 440. — Handelsber. über dass. (Gehe u. Co.) 463.
Albuminate, neue Reaction für dies. (Adamkiewicz) 201. — Best. des Stickstoffs ders. (Liebermann) 489.
Albuminfabrication (Gintl) 89.
Alchemisten (Vulpius) 705. 721.
Aldehyd, Einw. von Brom auf dens. (Pinner) 3.
Aldehyde, neue Bildungsart ders. (Bogusch) 195. — polymerisirte (Bruylants) 324.
Aldol (Wurtz) 596.
Alizarin (Claus u. Willgerodt) 392. (Willgerodt) 744. — Verh. dess. gegen salpetrige Säure (Nienhaus) 501. — künstliches, Darstellung (Gauhe) 639. — künstliches, Anwendung dess. in der Türkischrothfärberei (Römer) 672.
Alizarinamid (Liebermann u. Troschke) 308.
Alizarinfarben, Unterscheidung ders. von Purpurinfarben auf Baumwolle (Witz) 784.
Alizarinimid (Liebermann u. Troschke) 308.
Alkalien, Einfl. ders. auf das Leberferment (Ebstein u. Müller) 518.
Alkaloidartiger Körper im Organismus (Dupré) 22.
Alkaloidartige Substanz in den Verdauungsorganen (Selmi) 102.
Alkaloide, Verbindungen ders. mit Aceton (Konrad) 74. — Reagentien für dies. (Selmi) 680. — Einw. von Schwefelwasserstoff auf dies. (Schmidt) 759.
Alkohole, primäre, secundäre und tertiäre, Diagnose ders. (Meyer u. Locher) 18. — absoluter, Darst. (Smith) 103. — Nachweis von Fuselöl in dems. (Bettelli) 231. — Gew. dess. mittels schwefliger Säure (Mikulinsky) 233. — Synthese dess. mittels gechlorten Aethers (Lieben) 307. — Erkennung dess. im Aether (Stefanelli) 327. — Auffindung dess. im käuflichen Holzgeist (Berthelot) 409. — mehratomige (Lorin) 597. — Synthese ders. mittels gechlorten Aethers (Lieben) 643. — giftige Wirkung derjenigen aus der Reihe $C_nH_{2n+2}O$ (Rabuteau) 807.
Alkoholdämpfe, Einw. ders. auf rothglühendes Kupfer (Carnelley) 147.
Alkoholgährung, Natur ders. (Pasteur) 185.
Alkoholhefe, Verhalten ders. in sauerstofffreien Medien (Traube) 775.
Allantoxansäure (Mulder) 759.
Allen (Henry) 354.
Allylacetessigester (Zeidler) 661.
Allylalkohol, Einw. von Phosphorpentoxyd auf dens. (Urban) 659.
Allylamin, Additionsproducte dess. (Henry) 340.
Allylamindibromid (Henry) 340.
Allylbenzol, Synthese dess. (Baswitz und Aronheim) 422.
Allylen, Ueberführung dess. in Mesitylen (Fittig u. Schrohe) 147. — Einw. von Schwefels. auf dass. (Fittig u. Schrohe) 291.
Allylessigsäureäthylester (Zeidler) 661.
α-Allyl-β-Oxybuttersäure (Zeidler) 661.
Allylrhodanür (Gerlich) 499. 643.
Allylverbindungen, Lagerungsformel derselben (Linnemann) 690.
Aloin, Verh. dess. gegen Chlorkalklösung (Wellkome) 263. — der Barbados-Aloë (Schmidt) 759.
Aluminium, Oxydation dess. (Jehn und Hinze) 2. — thermochem. Unters. über dass. (Thomsen) 434. — Schwefelverbindungen dess. (Reichel) 580. — neue Eigenschaft dess. (Ducretet) 738
Ameisensäure, krystallisirte, Darst. ders. (Berthelot) 50. — concentrirte, Darst. ders. (Lorin) 518. — Verbrennungswärme ders. (Berthelot) 577. — krystallisirbare, Darst. (Lorin) 597.
Ameisensäuremethylester (Volhard) 259.
Amidobrombenzolsulphosäure (Nölting u. Schöller) 469. (Goslich) 809.
Amidobuttersäure (Schützenberger) 649.
Amidocaprylsäure (Erlenmeyer und Sigel) 389 467.
Amidocitrontriamid (Kaemmerer) 467.
Amidodioxyanthrachinon (Liebermann und Troschke) 308.
Amidoönanthylsäure (Schützenberger) 649. (Helms) 690.
Amidophenylsuccinimid (Taylor) 725.
Amidosäuren, ganz substituirte, Constitution ders. (Brühl) 407.
Amidosulphobenzolsäuren (Limpricht u. Berndsen) 325. 469. (Limpricht) 676.
Amidosulphotoluolsäure (Hayduck) 292. (Pagel) 356.
Amidotolylphenyl (Jackson) 582.
Amidoverbindungen, Constitution ders. (Brühl) 484. — Ueberführung ders. in Bromverbindungen (v. Richter) 786.
Amine, primäre, Prüfung auf dies. (Weith) 378. — aromatische, Additionsproducte ders. (Witt) 724.
Ammelid (Gabriel) 690.
Ammon, schwefligs., Einw. auf Nitrobenzol (Smith) 805.
Ammoniak, Aufnahme dess. durch oberirdische Pflanzentheile (Mayer) 5. — Absorption dess durch die Pflanzen (Schlösing) 5. — atmosphärisches, Absorption dess. durch die vulcan Erde (de Luca) 278. — Apparat zur Absorption dess. (Volhard) 326. — Vertheilung dess im Weltmeer, in der Atmosphäre und im Festlande (Schlösing) 614. — Gehalt dess. im Meerwasser (Audoynaud) 825. — Oxydation dess. durch Ozon (Carius) 2. — Darst. u. Verwandlung dess. (Seidel) 253. — Wirkung dess gegen Schlangenbisse 281. — Nachweis theeriger Stoffe in dems. (Kupfferschläger) 282. — Wirkung dess. auf Knallquecksilber (Steiner 390. — Einw. dess. auf Aceton (Heintz) 18. — Wirkung dess. im thier. Organismus (Funke u. Deahna) 519. — Methode zur continuirlichen

Umbildung dess. in Salpetersäure (Schwarz) 721. — Einw. dess. auf Alizarin (Liebermann und Troschke) 308. — vermeintliche Bildung dess. aus atmosphärischem Stickstoff (Weinmann) 580. — atmosphärisches (Schlösing) 133. — atmosphärisches, Best. dess. (Schlösing) 167. — essigsaures (Berthelot) 83. 594. — salpeters., Wärme beim Lösen dess. in Wasser (Tollinger) 753. — salpeters., Verwendung dess. zu Kalkmischungen (Tollinger) 753. — salpetrige., Bildung dess. (Weith u. Weber) 66.
Ammoniakalaun (Kern) 420.
Ammoniakgummi (Hirschsohn) 552. 664.
Ammoniaksalze, Wirkung ders. im thier. Organismus (Lange) 279.
Ammonium, Dissociation der Salze dess. (Dibbits) 146. — Constitution seiner Verbindungen (Meyer u. Lecco) 212. — Verh. der Salze dess. gegen Knochenkohle (Birnbaum u. Bomasch) 772. — kohlensaures, Löslichkeit und Dissociation dess. (Dibbits) 34.
Ammonium-Magnesiumphosphat (Millot u. Maquenne) 274.
Ammoniumverbindungen, Constitution derselben (Meyer u. Lecco) 582.
Amylaldehyd, Verh. dess. gegen kohlens. Kali (Gäss u. Hell) 291.
Amylalkohole aus Amylen und Schwefelsäure (Osipoff) 722.
Amylchlorür (Cahours u. Demarçay) 483.
Amyldikresylamin (Girard) 583.
Amyldiphenylamin (Girard) 163.
Amylen (Flawitzky) 227. (Bruylants) 822. — Oxydation dess. (Berthelot) 122. — Einw. von Schwefels. auf dass. (Osipoff) 388. — Polymerisirung dess. (Lebedew) 466. — Einw. verschiedener Oxydationsmittel auf dasselbe (Lieben u. Zeidler) 659.
Amylenwasserstoff, Oxydation dess. (Berthelot) 122.
Amylnitrit als Gegengift für Chloroform (Bader) 654.
Amylogen (Bondonneau) 276.
Amylwasserstoff (Cahours u. Demarçay) 483.
Andrewsit (Maskelyne) 408. 630.
Aneroidbarometer (Schreiber) 145.
Anethol, Derivate dess. (Landolph) 644.
Anetholhydrür (Landolph) 644.
Angelicasäure, Dibromür ders. (Demarçay) 530.
Anilin, Derivate dess. (Mills) 524. — Verh. dess. gegen Chlorschwefel (Smit) 805. — Einw. dess. auf Dichlorhydrin (Claus u. Dörrenberg) 228. — ferrocyanwasserstoffsaures und ferridcyanwasserstoffsaures für Anilinschwarz (Wehrlin u. Schlumberger) 37. — schwefelsaures, Verh. dess. zu Oxydationsmitteln (Jegel) 214. — gechlorte, neue Darstellungsmethode (Witt) 724
Anilinfarben, arsenikhaltige, ausserordentl. Giftigkeit ders. (Husemann) 281. — Handelsber. über dies. (Gehe u. Co.) 463. — Einfl. des Stickstoffs auf die Fixation ders. (Jacquemin) 544.
Anilinfarbenfabrication (Poirrier) 711.
Anilinschwarz (Kielmeyer) 23. — Verhalten dess. zu Uebermangansäure (Witz) 201. — Nachgrünen dess. (Brand) 295. — Bildung dess. durch Elektrolyse von Anilinsalzen (Coquillion) 660.
Aniscampher (Landolph) 644.
Anissäure, Schmelzp. ders. (Oppenheim u. Pfaff) 583.
Anstrich, wasserdichter für Steinpappedachungen (Mack) 367.
Anstrichfarbe, Pflug'sche (Heyl) 710.
Anthracen (Zeidler) 740.
Anthracencarbonsäure (Liebermann u. vom Rath) 244.
Anthracenmonohydroxyle (Linke) 374.
Anthracenmonosulphosäuren, isomere (Linke) 374.
Anthrachinon, Synthese dess. (Piccard) 133.
Anthrachinoncarbonsäure (Liebermann u. vom Rath) 244.
Anthraflavon, Nitroderivate dess. (Schardinger) 741.
Anthrole (Linke) 374.
Antimon, Handelsbericht (Gehe u. Co.) 109. — Trennung dess. von Zinn (Winkler) 535. — Nachweis von occludirtem Wasserstoff in dems. (Böttger) 674.
Antimonpentachlorid, Einw. auf Chlorsalylsäure (Beilstein) 341. — Erstarrungspunkt dess. (Kammerer) 403.
Anziehung durch Licht- und Wärmestrahlen (Neesen) 721. — durch Strahlung (Crookes) 177.
Aphrosiderit (Nies) 127.
Apomorphium, Handelsber. üb. dass. (Gehe u. Co.) 494.
Apparate zu calorimetr. Bestimmungen (Berthelot) 465.
Arabin (Barfoed) 390.
Arabinsäure (Barfoed) 390.
Aräometer, neues (Paquet) 577.
Aragonit, krystallogr. Beobachtungen an dems. (v. Zepharovich) 281.
Arbutin (Hlasiwetz u. Habermann) 276. 517. 742.
Argandbrenner, verbesserter für Gasbeleuchtung (Silber) 30.
Aricin (Howard) 134. 422.
Aromatische Gruppe, Stellungsfrage in ders. (Fittig u. Mager) 307. — arom. Verbindungen, Reduction derselben durch Jodwasserstoff und Phosphor (Graebe) 660.
Arrow-Root, Prüfung dess. (Schaer) 600.
Arsen, Localisation dess. in den Geweben vergifteter Thiere (Scolosuboff) 584. — Vork. dess. in violetfarbigen Gespinnstfasern u. Geweben 736. — quantit. Best. dess. (Wittstein) 136. — Trennung dess. von Zinn (Winkler) 535. — Best. dess. in organ. Substanzen (Gautier) 646. — Trennung dess. von animalischen Stoffen (Gautier) 646. — Beseitigung dess. aus der Schwefelsäure (Thorn) 710. (Wagner) 722.
Arsenik, Wirkung dess. auf Futterausnützung u. Stoffwechsel (Weiske, Schrodt, Pott, Kellner) 709. 777.
Arsenkrystalle (Zepharovich) 69.
Arsensäure, Darst. aus der arsenigen Säure mittels Brom (Wagner) 714.
Arsenverbindungen, aromatische (Michaelis) 774.

Arzneimittel, Einfluss einiger — auf den Gasaustausch bei Thieren (v. Boeck u. Bauer) 519.
Asparagin, Verhalten dess. gegen geschmolzenen Harnstoff (Guareschi) 708.
Assimilation, Einfl. farbigen Lichtes auf dies. (Weber) 298.
Assimilationsprocess in der Pflanzenwelt (v. Benkovich) 322.
Athmung beim keimenden Weizen (Mayer) 613.
Atropin, Wirkung dess. auf Pupille und Herz (Harnack) 22.
Aurin (Hausamann) 591.
Ausdehnung, die, fester Körper mit steigenden Temperaturen (Handl) 449.
Ausdehnungscoëfficienten der Körper, Einfluss von Druck u. Zug auf dies. (Puschl) 561.
Autunit, Zusammensetzung dess. (Church) 86. 230.
Azobenzoesäuren (Fittica) 195. 357.
Azonitroäthylphenyl (Meyer u. Ambühl) 486. 677.
Azophenin (Kimich) 662.
Azophenyläthyl (Meyer u. Ambühl) 677.
Azophenylen (Claus u. Suckert) 180. (Claus u. Heusinger) 451.
Azotometer, Knop'sches (Wagner) 184.
Azotometrie (Knop) 791.
Azoverbindungen (Michler) 180. — neue (Meyer u. Ambühl) 486. — gemischte (Meyer u. Ambühl) 677. (Friese) 707.
Bakterien, Sauerstoff übertragende Wirkung ders. (Traube) 787.
Balsam, der von Liquidambar Styraciflua (Harrison) 452.
Bambusa arundinacea, Analyse der Asche des Holzes ders. (Hornberger, Mutscher u. Hammerbacher) 276.
Banculnuss (Corenwinder) 613.
Barium, dialursaures (Grimaux) 373. — metallisches, Darst. (Kern) 595.
Bariumformat, Volumconstitution dess. (Schröder) 226.
Baryt, mangansaurer (Böttger) 568. — phosphorigsaurer, Zusammensetzung (Kraut) 595. — Einw. dess. auf Nelkenöl (Church) 215. — Einw. dess. auf Eiweiss (Schützenberger) 423. 517.
Barythydrat, Einw. dess. auf gewisse mineral. u. organ. Bestandtheile im Rübensafte (Lagrange) 168. — Einw. dess. auf Eiweiss (Schützenberger) 631.
Basen, Darst. sauerstofffreier (Wallach u. Böhringer) 116.
Bastie'sches Glas 207.
Baumwolle, türkischrothgefärbte (Kopp) 751.
Behensäure, Bildung durch Umwandlung der Erucasäure und Brassidinsäure (Goldschmidt) 563.
Beize, schwarze für Holz (Lauber) 104.
Beleuchtung, elektrische (Ladyguine) 655.
Benzanilid (Hübner u. Meinecke) 470. — Nitro- u. Amidoderivate dess. (Engler u. Volkhausen) 181.
Benzglykocyamin (Griess) 229. 275.
Benzin, Unterscheidung des aus Petroleum von dem aus Steinkohlen (Hager) 314.
Benzkreatin (Griess) 229.
Benzkreatine, zwei isomere (Griess) 275.
Benzoesäure, Ueberführung ders. in Anilin (Rotermund) 152. — Einw. ders. auf Codein u. Morphin (Beckett u. Wright) 181. — antiseptische Wirkung ders. (Salkowski) 664.
Benzoin, Reduction dess. (Sagumeni) 52.
Benzol, Constitution dess. (Ladenburg) 51. 723. (Rilliet u. Ador) 758. — Substitutionsproducte dess. (v. Richter) 787. — substituirte, Constitution ders. (Wurster u. Nölting) 21. — Brechungscoëfficienten dess. (Pisati u. Paterno) 81. — atomistische Structur der Moleküle dess. (Hinrichs) 152. — Zusammenhang zwischen den Di- u. Triderivaten dess. (Böttinger) 292. — isomere Disubstitutionsproducte dess. (Ladenburg) 358. 563. — Vertretung der Wasserstoffatome in dems. (Hübner) 563. — Natur der Wasserstoffatome in dems. (Hübner) 723. — zweifach substituirte, Constitution ders. (Wurster) 292. — Uebersicht der zweifach substituirten (Nölting) 586. — Di- u. Triderivate dess. (Böttinger) 133. — Derivate dess. (Wroblewsky) 469. (Nölting) 569. 585.
Benzolderivate, Substitutionsgesetzmässigkeiten bei dens. (Nölting) 589.
Benzoldisulphosäure (Barth u. Senhofer, Egli) 516. 741.
Benzolschema (Schiff) 706.
Benzolsulphosäure, Einw. rauchender Schwefelsäure auf dies. (Barth u. Senhofer) 741.
Benzolsulphosäuren, Umwandlg. ders. in Benzolcarbonsäuren (Nölting) 691.
Benzolverbindungen, isomere (Hübner) 517.
Benzonitril (Merz u. Schelnberger) 598.
Benzophenon, Reduction dess. (Staedel) 4. — Derivate dess. (Beckmann) 662.
Benzoylallophansäureäther (Kretzschmar) 179.
Benzoylbenzoesäure, Umwandlung ders. in Benzylbenzoesäure (Graebe) 660.
Benzoylchlorid, festes (Lieben) 643. — Einw. dess. auf Urethan u. Oxamethan (Kretzschmar) 178. 179.
Benzoylisophtalsäure, Reductionsproduct ders. (Zincke) 276.
Benzpinakon (Graebe) 660.
Benzselenaldehyd (Cole) 706.
Benzylbromür, Einw. dess. auf Methylsulphür (Cahours) 507.
Benzylchlorid, Einw. von Natriumamalgam auf dass. (Aronheim) 775.
Benzylchloride, nitrirte (Wachendorff) 690.
Benzylmonoselenid (Jackson) 162.
Benzylselencyanat (Jackson) 276.
Benzylselenide (Jackson) 627.
Bergöl von der Insel Zante (Landerer) 808.
Bergwerksproduction, die, Grossbritanniens im J. 1873 559. — in Preussen im J. 1874 606. 607.
Berlinerblau auf Geweben (Scheurer) 71. — lösliches, Zusammensetzung dess. (Lieben und Skraup) 643.
Bernsteinkitt (Rust) 559.
Bernsteinsäure, Best. ders. im Wein (Macagno) 231.
Bessemern mit heissem Wind (Heyrowsky) 345. — Beobachtungen bei dems. (Schwarz) 809.
Bessemerofen, Temperaturunterschiede im — u. Martin-Siemensofen (Jordan) 159.

Bessemerroheisen, Zusammensetzung desselben (Durfee) 71.
Bessemerstahlprocess, mechan. Veränderungen in dems. zur Königin-Marienhütte bei Zwickau (Martin) 37.
Bessemerwerke, schwedische 510. — der Ver. Staaten Nordam. 736.
Bestattungsfrage (Winkler) 343.
Betain (Husemann) 276. — neue Synthese dess. (Griess) 787. — Vork. dess. in den Zuckerrüben (Schulze u. Urich) 788.
Bienenwachs, Handelsbericht (Gehe u. Co.) 110.
Bier, Unters. dess. auf fremde Zusätze (Wittstein) 119. — Analyse verschiedener Sorten (Kohlrausch) 430. — gut ausgegohrenes u. abgelagertes (Král) 524.
Biere, Baseler, Zusammensetzung (Goppelsröder) 679.
Bild, Entwicklung eines solchen ohne vorherige Belichtung (Liesegang) 715.
Bilirubin (Thudichum) 36. — Einw. von Brom auf dass. (Maly) 790.
Biliverdin (Maly) 790.
Bittermandelöl (Graebe) 660. — Löslichk. dess. in Wasser (Flückiger) 583.
Bioret, neue Bildungsweise dess. (Baumann) 470.
Blausäure, Darst. ders. (Buchner) 535. — Best. ders. bei Vergiftungsfällen (Sokoloff) 861.
Blei, Einw. von Schwefelsäure auf dass. u. dessen Legirungen (Bauer u. v. Mertens) 211. — Einw. von Wasser auf dass. (Böttger) 325. — Nachweis dess. in Versinnungen (Fordos) 878. — Verh. von Meerwasser zu dems. (Kaiser) 488. — Thermochem. Unters. über dass. (Thomsen) 578. — Werthigkeit dess. (Schiff) 675.
Blei-Antimon-Legirungen, Einw. von Salzsäure auf dies. (v. d. Planitz) 50.
Bleierze, Aufbereitungsanstalt für dies. (Blömcke) 743.
Bleiformiat, Volnmconstitution dess. (Schröder) 226.
Bleihüttenwesen zu Cartagena (Thum) 743. — im Westen der Verein. Staaten (Eilers) 743.
Bleilegirungen, Einw. von Schwefelsäure u. Salzsäure auf dies. (von der Planitz) 290.
Bleioxyd, Einw. dess. auf Fluoren (de la Harpe u. van Dorp) 661.
Bleisalze, Verhalten ders. zu essigs. Ammoniak (Fleischer) 659.
Bleischmelzen in Chicago (Jernegan) 104.
Bleitetrachlorid (Schiff) 675.
Bleizucker, Fabrication dess. (Pfund) 520.
Blitzableiter, Querschnitt ders. (Nippoldt) 225. — Construction ders. (Schaack) 674.
Blitzröhre (Harting) 70.
Blut, Eisengehalt dess. (Piccard, Edwards) 54. — Coagulation dess. (Gautier) 534. — Umwandlung dess. in ein lösliches Pulver (Le Bon) 808. — Alkalescenz dess. (Caulet) 822.
Blutkörperchen, rothe, Verh. ders. zu Tinctionsmitteln (Laptschinsky) 135.
Bodenabsorption (Pillits) 342.
Bodenanalysen (Laufer) 295.
Bodengase (v. Fodor) 693.
Bolus, Chromgehalt dess. (Kämmerer) 360.
Bor, spec. Wärme dess. (Weber) 337.
Boracit, weisser, gelber, grauer, grüner u. brauner in Stassfurt (Krause) 312.
Borax, Zusatz dess. zur Milch beim Buttern (Hirschberg) 72. — Löslichk. dess. in Glycerin (Schulze) 199. — Handelsbericht (Gehe u. Co.) 110. 462. — Einw. dess. auf die Gährung (Schnetzler) 215. — Einfluss dess. auf Gährung u. Fäulniss (Schnetzler) 423.
Borfluorkalium, Darst. (Stolba) 403.
Borneo-Campher (Riban) 581.
Bornholm, Kohlenbergbau das. (Hartmann) 743.
Borsäure, als Mittel gegen das Säuren der Milch (Hirschberg) 86. — Verbindungen ders. (Atterberg) 274. — Best. ders. (Ditte) 199. 216. 425.
Brasilein (Benedikt) 663.
Braunkohle, rohe, Verwendung ders. beim Hohofenbetriebe (Heyrowsky) 560.
Braunstein, Regeneration dess. (Jezler) 306.
Brechungsquotient der Luft, Abhängigk. dess. von der Temperatur (v. Lang) 17.
Brenzcitronensäuren, Abkömmlinge derselben (Morawski) 486.
Brenzkatechin, Darst. dess. (Baeyer) 195. — Vork. dess. in dem Urin eines Kindes (Ebstein u. Müller) 788.
Brenztraubensäure (Böttinger) 451. 581. — Ureïde ders. (Grimaux) 19. 116.
Brenzweinsäure, Darst. ders. aus Jodallyl (Claus u. Hörmann) 151.
Brom, Einw. dess. auf Bromopyrogallol u. Bromopyrokatechin (Stenhouse) 35. 181. 503. — Einw. auf Protokatechusäure, Gallussäure u. Tannin (Stenhouse) 52. 181. 503. — Einw. dess. auf Bilirubin (Maly) 790. — Verwendbarkeit dess. in der Hydrometallurgie, der Probirkunst u. der chem. Technologie (Wagner) 711. — Anwendung dess. zur Darstellung chem. Präparate (Wagner) 713. — Einw. dess auf Aldehyd (Pinner) 3. — Gegenw. dess. in den Süsswasserpflanzen (Zenger) 229. — Best. dess. in organ. Verbindungen (Kopp) 488. — Handelsber. über dass. (Gehe u. Co.) 462.
Bromacetanilid (Gürcke) 691.
Bromacetylenperbromid (Bourgoin) 131.
Bromamidosulphobenzolsäure (Limpricht und Borns) 677.
Bromanilin, Ueberführung dess. in Parabrombenzoesäure (Weith u. Landolt) 484.
Brombenzol, neue Derivate dess. (Austen) 706.
Brombenzolsulphosäure (Nölting) 451.
Bromcumarin (Perkin) 181.
Bromdinitrobenzol (Austen) 706.
Bromisobutyl, Umwandlung dess. in tertiäres Brombutyl (Elketoff) 213. 722.
Bromkalium, Prüfung dess. (Biltz) 54.
Bromnitrosyl (Muir) 562.
Bromnitrotoluole, isomere (Wroblevsky) 451.
Bromönanthylsäure (Helms) 690.
Bromoform, Vork. dess. im käuflichen Brom (Reymann) 489.
Bromoxybuttersäure (Petrieff u. Eghis) 227.
Brompikrin (Meyer) 483.
Bromquecksilbermercaptid (Jackson u. Oppenheim) 676.
Bromsilber (Stas) 81.

Bromsubstitutionsproducte (Krafft) 660.
Bromsulphobenzolsäure (Goslich) 309. (Limpricht) 469. (Limpricht u. Goslich) 676.
Bromsulphobenzolsäuren, vier isomere (Limpricht) 275.
Bronzelegirungen (Künzel) 584.
Bronzen, japan. (Maumené) 420.
Brucin, Umwandl. dess. in Strychnin (Sonnenschein) 215. — Reaction auf dess. (Flückiger) 455.
Brunnenwässer, Chem. Unters. dess. (Brigel) 665.
Buchenholztheeröl (Hofmann) 180.
Buchenwachs (Flückiger) 548.
Bürette für volumetrische Analysen (Pinchon) 246.
Butalanin (Schützenberger) 649.
Butter, künstliche 367. (Mouries) 111. — Unters. ders. auf Talggehalt (Hager und Kunstmann) 286.
Buttersäure, Einw. ders. auf Codeïn u. Morphin (Beckett u. Weight) 181. — Oxydation ders. (Markownikoff) 194.
Buttersäuregährung (Schützenberger) 153. 199.
Butyläthylpinakolin (Wichnegradsky) 406.
Butylalkohol, secundärer, neue Synthese dess. (Kanonnikow u. Saytzeff) 50. 149.
Cadmium, quant. Best. dess. (Follenius) 184. — thermochem. Unters. dess. (Thomsen) 434.
Cadmiumkrystalle, Darst. (Kämmerer) 66.
Cäment, Darst. dess. aus Gyps u. Kalk (Landrin) 180.
Cämente, Treiben ders. (Wolters) 89.
Cäsium, Salze u. Reactionen dess. (Godeffroy) 146.
Calamus Rotang, Analyse der Asche des Holzes dess. (Hornberger, Mutschler und Hammerbacher) 276.
Calcinglas (Guhrauer) 318.
Calcium, unterchlorigsaures, Einw. dess. auf lösliche Cyanüre (Zinno) 625.
Campechenholz, antiseptische Wirkung dess. (Cotton) 280.
Camphen, Bildung aus dem salzs. Aether des Borneols (Riban) 245.
Camphene (Riban) 530. — Umwandlung ders. in Campher (Riban) 532.
Camphenkohlenwasserstoff, Synthese desselben (Bouchardat) 532. 599.
Camphenmonochlorhydrat (Riban) 531.
Campher, Natur u. Constitution dess. (Blanchard) 423. — einfach u. zweifach gebromter (Montgolfier) 276. — wahre Function dess. (Berthelot) 28. — Oxydationsproducte dess. (Kachler) 69. — Experimente mit einigen Sorten dess. (Flückiger) 436. — Verh. gegen einige einatomige Natriumalkoholate (Silva) 260. — Verh. dess. zu polarisirtem Lichte (Hesse) 225. — Synthese dess. durch Oxydation der Camphene (Berthelot) 532. — des Sedum palustre (Tropp) 393.
Canalofen, Bock's continuirl., f. Ziegelsteine, Thonwaaren etc., (Fischer) 455.
Capillare Erscheinungen, Beziehungen ders. zu den elektrischen (Quincke) 1.
Capillarität, Relationen zwischen ders. u. der Elektricität (Lippmann) 593.
Carbolsäure, Prüfung auf dies. (Whewell) 231. — Chininsalze ders. (Jobst) 439.
Carbonsäure, Einw. ders. auf Aethylacetester (Kämmerer) 467.
Carbonyle, eine neue Classe organischer Verbindungen (Berthelot) 28.
Carnallit, Vork. dess. im Stassfurter Salzbergwerk (Krause) 312.
Caseïn, Reingewinnung (Schmidt) 310.
Caseïn-Leimpulver, Brunnschweiler's (Lauber) 240.
Cédriret, Identität dess. mit Cörulignon (Liebermann) 181.
Cer, elektrolytische Abscheidung dess. (Hillebrand u. Norton) 642.
Cetylwasserstoff (Cahours u. Demarçay) 483.
Chalkopyrit (Daubrée) 230.
Chalkosiderit (Maskelyne) 408. 630.
Chalkosin (Daubrée) 230.
Chemie, Werke über die Entwicklungsgeschichte ders. (Bolton) 594. — Beziehungen ders. zur Rechtspflege (Buchner) 770.
Chemische Reactionen, Allgemeine Gleichungen für dies. (Clifford) 17.
Chinaalkoloide, zur Erkennung ders. (Schrage) 54.
Chinapräparate, Eisen nicht fällende (Borland) 542.
Chinarinden, amorphes Alkaloid ders. (de Vrij) 118. — Darst. u. Best. der Alkaloide u. Säuren ders. (Cattan) 720.
Chinicin (Hesse) 822.
Chinidinsulphat, Prüfung dess. (Hesse) 378.
Chinin, physikalische Eigenschaften desselben (Regnauld) 727. — neutrales gerbsaures (Rozsnyay) 279.
Chininaceton (Konrad) 75.
Chiningrün, Darst. (Wagner) 714.
Chininpräparate (Schrage) 119.
Chininum salicylicum 829.
Chinizarin (Baeyer u. Caro) 197.
Chinon, Bildung dess. aus Mesitylen (Fittig u. Siepermann) 179.
Chitin (Bütschli) 566.
Chlor, Einw. dess. auf Acetylenperbromid (Bourgoin) 18. — Verh. dess. gegen Nitrobenzol (Laubenheimer) 133. — Einw. dess. auf Methyloxyd (Friedel) 420. — Einw. dess. auf Isobutyljodür (Prunier) 499. — Verh. dess. gegen meaconss. Natrium (Morawski) 500. — Einw. dess. auf Lös. von citracons. Natrium (Morawski) 500. — Einw. dess. auf Pyrogallol (Stenhouse u. Groves) 548. 644. — Einw. dess. auf Acetamid (Prevost) 548. — Einw. dess. auf Trimethylcarbinol (Lieben u. Loidl) 659. — Einw. dess. auf Aethylidenoxychlorid (Roth) 659. — Einw. dess. auf tertiäre Alkohole (Lieben) 659. — Einw. dess. auf Aceton (Grabowski) 804. — thermische Unters. über dass. (Berthelot) 577. — Best. dess. in organ. Verbindungen (Kopp) 488. — Verbindungen dess. im Hohofen (Meineke) 138.
Chlorakrylsäureäther (Pinner) 582.
Chloral, Rückstände von der Bereitung dess. (Friedel) 514. — unlösliches (Grabowski) 802.
Chloralharn, neuer Körper in dems. (v. Mering u. Musculus) 504.
Chloralhydrat, Verh. dess. bei gleichzeit. Einw. von Kaliumcyanid u. Kaliumcyanat (Cech) 705.

— Verh. dess. gegen Kaliumcyanat (Wallach) 756. — Einfl. dess auf die Reizbarkeit des Nervensystems (Rokitansky) 519. — Reaction desselben auf Pfeffermünzöl (Ommen) 824.
Chloralid (Grabowski) 802.
Chloralkalien, als Reagentien auf Alkaloide (Wellkome) 263.
Chloranhydride fetter Säuren, Darst. (Kanonnikow) 50.
Chlorastrolit (Hawes) 630.
Chlorate, Best. ders. (Rabuteau) 454.
Chlorbarium 816. — Handelsber. über dass. (Gehe u. Co.) 462.
Chlorbenzoyl, Einw. auf Natriumcyamid (Gerlich) 389.
Chlorbereitung, Deacon's (Mylius) 686.
Chlorbromäthylen (Bourgoin) 596.
Chlorbromessigsäure (Cech u. Steiner) 676.
Chlorcalcium, basisches (Grimshaw) 114. — Löslichkeit dess. in Wasser (Hammerle) 562. — Siedepunkte seiner Lösungen bei versch. Concentration (Hammerl) 513.
Chlorcalciumrohr (Volhard) 353.
Chlorcyan, Darst. (Weith) 67.
Chlorcyanbenzol (Griess) 563.
Chlordibromnitromethan (Tscherniak) 450.
Chlordibrompikrin (Tscherniak) 450.
Chlordracylsäure, Verbindungen ders. (Emmerling) 563. — Verh. ders. geg. Natriumamalgam (Hartmann) 627.
Chlorhydrat (Göpner) 258 — Constitution dess. (Schiff) 338.
Chlorhydrate von der Formel $C_{10}H_{16}$,HCl, Isomerie ders. (Riban) 245.
Chlorhydrinimid, Destillationsproducte dess. (Claus u. Dörrenberg) 244.
Chloride, Groves' Methode zur Darst. derselben (Schorlemmer) 420. — Best. ders. (Rabuteau) 454. — Elektrisches Leitungsvermögen der — von Alkalien und alkalischen Erden (Kohlrausch u. Grotian) 145.
Chlorjod (Brenken) 338.
Chloriren organischer Verbindungen (Schorlemmer) 115. 482.
Chlorkalium, Absüssen dess. (Krause) 568.
Chlorkalk, Wesen u. freiwillige Zersetzung dess. (Opl) 328. — Constitution dess. (Stahlschmidt) 562. — Verhalten dess. gegen Mineralsäuren (Kopfer) 611.
Chlorkalkindustrie, Fortschritt ders. in England (Lunge) 88. 201. 233.
Chlorkohlenstoffe, Darst. ders. (Krafft u. Merz) 676.
Chlormagnesium, Zersetzbarkeit dess. (Krause) 306.
Chlornatrium, Hydrate desselben (Mendelejeff) 386.
Chlornitroanilin (Laubenheimer u. Körner) 228.
Chlornitrobenzol (m-) (Beilstein und Kurbatow) 787.
Chlornitrosyl, Einw. dess. auf organ. Körper (Tilden) 421. — Einw. dess. auf Terpentinöl (Tilden) 611.
Chloroform (Ulex) 103. — spec. Gewicht und Siedep. dess. (Rump) 34. — Amylnitrit als Gegengift gegen dass. (Bader) 654.
Chlorophyll (Filhol) 542. — das der Blumenfarbstoffe (Liebermann) 807.
Chlorophyllfarbstoffe, Absorptionsspectra ders. (Pringsheim) 81.
Chloroxalmethylin (Wallach u. Böhringer) 116.
Chlorsalicylsäure (Beilstein) 515.
Chlorsalylsäure, Verh. ders. gegen schmelzende Alkalien (Ost) 438. — Einw. von Antimonpentachlorid oder chroms. Kali und Salzsäure auf dies. (Beilstein) 341.
Chlorschwefel, Einw. dess. auf Anilin (Smit) 805.
Chlorsilber (Stas) 81. — geschwärztes (v. Bibra) 449. 581.
Chlorsulphobenzolsäure (Limpricht u. Goslich) 676.
Chlorwasserstoff, Verbindung dess. mit Methyloxyd (Friedel) 500.
Cholesterin, spec. Gew. dess. (Méhu) 215.
Chondrodit (Dana) 630.
Chromalaun, Lösungen dess. (Gernez) 18. — molecul. Gleichgewicht der Lösungen dess. (L. de Boisbaudran) 17. 130. 257.
Chromgrün, Darst. dess. (Casali) 233.
Chromleim, Verwendung dess. (Schwarz) 728.
Chromsalze, Reactionen ders. (Etard) 481.
Chromsäurekette mit Zink-Kohle-Platten ohne Thonzellen (Bunsen) 561.
Chrysen (Liebermann; Schmidt) 21. (Berthelot) 99. — Fluorescenz dess. (Morton) 161. — Dioxychinon dess. (Claus u. Willgerodt) 195.
Chrysezarin (Claus u. Willgerodt) 195. 392.
Chrysophansäure (Liebermann u. Fischer) 691.
Chrysophyll (Hartsen) 613.
Cinchona Calisaya, javanische (Hesse) 377.
Cinchonicin (Hesse) 822.
Cinchonin (Weidel) 36.
Citronellaöl 558.
Citrongruppe, Constitution der Säuren derselben (Henry) 353.
Citronensäure, Verh. ders. gegen Natrium (Claus u. Rennefahrt) 195. — Abkömmlinge ders. (Kaemmerer) 467. — Substitutionsproducte ders. (Pawolleck) 772.
Cobalt, magnet. Verhalten dess. in erhöhter Temperatur (Barrett) 673. — Anwendungen dess. (Künzel) 809.
Cocusnuss, Milch und Fettkern ders. (Hammerbacher) 790.
Codeïnreaction (Calmberg) 119.
Codices, Zerstörung ders. durch moderne Gelehrten (Hotz-Osterwald) 37.
Cörulignon, Identität dess. mit Cedriret (Liebermann) 181.
Cohäsion (Moutier) 140.
Colchicin, Verh. dess. gegen Chlorkalklösung (Wellkome) 263.
Collidin (Wurtz) 596.
Colophonium, Destillationsproducte dess. (Bruylants) 821.
Colorimetrische Probe (Eggertz) 512.
Conchinin (Jobst) 519.
Conchininsulphat, Prüfung dess. (Hesse) 378.
Condensator für Quecksilberdämpfe (Randol u. Fiedler) 455.
Coniferin, Derivate dess. (Tiemann u. Nagai) 693.
Coniferylalkohol (Tiemann) 692.

Copirpapier zum Copiren von Zeichnungen (Schwarz) 828.
Copirtinte, Bereitung aus Campeche-Holz 830.
Corallin (Hausamann) 591.
Cotarnin (Beckett u. Wright) 422.
Cotorinde (Wittstein, Harz u. v. Gietl) 679.
Cronstedtit (Janovsky) 452. 630.
Crotonchloral, Nebenproducte von der Darst. dess. (Pinner) 757.
Crotonsäure, Bildung ders. aus Citraconsäure (Fittig u. Prehn) 151. — Darst. ders. aus Mesaconsäure (Fittig u. Prehn) 307.
Crotonylen (Bruylants) 340.
Crotonylentetrabromid (Caventou) 500.
Cubebencampher (Schaer u. Wyss) 292.
Cubebenöl (Oglialoro) 776.
Cumarin, Metallderivate dess. (Williamson) 564. — Beeinflussung der grossen Körperfunctionen durch dass. (Köhler) 790.
Cumenylharnstoff (Raab) 707.
Cuminaldehyd, Derivate dess. (Raab) 707.
Cuminyldiacetimid (Raab) 707.
Cuminyldibenzimid (Raab) 707.
Cumol, Synthese dess. (Jacobsen) 758.
Cuscurteen, Keimung, Wachsthum und Embryoentwicklung ders. (Koch) 294.
Cyamidokohlensäureäther (Seidel) 389.
Cyan, Purpurfarbstoffe dess. (Bong) 242.
Cyanamid (Mulder u. Roorda Smit) 99. (Drechsel) 389. 490.
Cyanessigsäure (van't Hoff) 21.
Cyankalium, toxikolog. Unters. über dass. (Jacquemin) 54. — Einw. dess. auf organische Halogenverbindungen (Claus u. Hörmann) 151. — Einw. dess. auf Trichlorcrotonsäure (Claus u. Scheid) 151.
Cyankohlensäureäther, Ueberführung dess. in Glykokoll (Angelbis) 260.
Cyanphenylalkohol (Griess) 563.
Cyanquecksilber, Verbindungen dess. mit den Sulphocyanaten (Cleve) 371.
Cyanreihe, thermische Unters. über dies. (Berthelot) 609.
Cyanüre, lösliche, Verhalten ders. gegen unterchlorigsaures Calcium (Zinno) 625.
Cyanwasserstoffsäure, Auffindung ders. (Lea) 199.
Cymol, Brechungscoëfficienten dess. (Pisati und Paterno) 81.
Därme, künstliche aus Pergamentpapier 95.
Dampfdichte (Moutier) 140.
Dämpfe, gesättigte, Verhalten ders. (Puschl) 33. 449. — latente Wärme ders. (Puschl) 209. — Molecularstructur ders. (Lockyer) 465.
Decylwasserstoff (Cahours u. Demarçay) 483.
Dehydrotriacetonamin, Platinverbindung dess. (Heintz) 178.
Desoxybenzoin (Radsiszewski) 503.
Destillation, fractionirte, Apparat für dieselbe (Glinsky) 49. 161.
Dextran (Scheibler) 166.
Dextrin (Bondonneau) 245. — Darst. (Anthon) 809. — Vork. dess. im Harn (Reichardt) 53.
Dextronsäure (Lieben u. Reichardt) 663.
Diabantit (Hawes) 630.
Diacetonalkohol (Heintz) 805.
Diacetonamin, Zersetzbarkeit dess. (Sokoloff u. Latschinoff) 101. — salzsaures, Verh. dess. in der Hitze (Heintz) 149.
Diacetyltriphenylguanidin (Mc. Creath) 341.
Diäthercitronensäure (Claus u. Rennefahrt) 195.
Diäthylcarbinol, Synthese dess. (Wagner und Saytzeff) 50. 149.
Diäthylcarbobenzolsäure (Sagumeni) 227.
Diäthylphenylphosphin (Michaelis u. Ananoff) 873.
Dialdan (Wurtz) 596.
Dialdol (Wurtz) 596.
Dialursäure, Salze ders. (Menschutkin) 502.
Diamagnetismus, Best. dess. durch seine Inductionswirkung (Töpler) 837.
Diamidodisulphobenzolsäure (Limpricht u. v. Homeyer) 276.
Diamidoresorcin (Fitz) 438.
Diamine, Derivate ders. (Ladenburg) 516.
Diamylcarbobenzolsäure (Sagumeni) 227.
Dianilinhydrin (Claus und Dörrenberg) 228. (Schiff) 341.
Diathermansie feuchter Luft (Hoorweg) 545.
Diazoamidoverbindungen (Griess) 85.
Diazobenzol, Amide dess. (Baeyer u. Jäger) 195. 588.
Diazobenzoläthylamid (Baeyer u. Jäger) 195.
Diazobenzoldimethylamid (Baeyer u. Jäger) 195.
Diazobenzolphenylamid (Baeyer u. Jäger) 195.
Diazocyanbenzol (Griess) 563.
Diazophenol (Weselsky) 152.
Diazoresorcin (Weselsky) 152.
Diazoverbindungen (Blomstrand) 180.
Dibenzoyldithymol (Dianin) 214.
Dibenzoyltriphenylguanidin (Mc. Creath) 341.
Dibenzyl (Baswitz u. Aronheim) 422.
Dibenzylacetessigester (Ehrlich) 661.
Dibromacetoglyoxylid (Perkin) 243.
Dibromacetonitril (van't Hoff) 21.
Dibrombenzoesäure (Hübner u. Burghard) 469.
Dibrombenzole, isomere (Meyer) 21.
Dibromessigsäure (Perkin) 243.
Dibromessigsäureäthyläther, Darst. dess. aus Bromal (Remi) 450.
Dibrommalonsäure (van't Hoff) 307. (Petrieff) 467.
Dibromnitropropan (Meyer) 483.
Dibromorthoamidosulphobenzolsäure (Limpricht) 787.
β-Dibrompropionsäure, Schmelzp. ders. (Tollens) 805.
Dibromschwefelhydantoin (Mulder) 759.
Dibromsulphobenzolsäure (Limpricht) 676.
Dibromsulphobenzolsäuren, isomere (Limpricht, Mundelius u. Borns) 677.
Dicarbonsäuren, Darst. aus Benzoldisulphosäure (Meyer u. Michler) 515. — aus Benzoldisulphosäure (Barth) 563.
Dichloraceton (Conrad) 661.
Dichloräthylbenzol (Heyne) 228.
Dichloraldehyd, krystallisirte Modification dess. (Jacobsen) 149.
Dichlorallylen, Verh. dess. gegen rauchende Salpetersäure (Pinner) 581.
Dichlorbenzoesäure (Beilstein) 515. 598. (Claus u. Thiel) 598.
Dichlorbenzol (1,3.) (Witt) 52. 195.

Dichlorbenzole, isomere (Beilstein u. Kurbatow) 100.
Dichlorhydrin, Einw. von Anilin auf dass. (Claus u. Dörrenberg) 228.
Dichlornitroanilin (Witt) 470.
Dichlornitrobenzol, Einw. von alkoholischer Kalilauge auf dass. (Laubenheimer) 52.
Dichlorpropylen, Formel dess. (Martinoff) 756.
Dicyanbenzol (Limpricht) 676.
Dicyandiamid, Metallderivate dess. (Engel) 582.
Dicyandiamidin (Baumann) 99.
Dicyannaphtalin (Ebert u. Merz) 599.
Didym (Cleve) 274. — elektrolytische Abscheidung dess. (Hillebrand u. Norton) 642.
Differentialthermometer, neues (Mendelejeff) 353.
Diffractionsphänomene, durch Kreisgitter erzeugte (Soret) 721.
Diffusion, hygrometrische (Dufour) 641.
Digitaleïn (Schmiedeberg) 262. (Nativelle) 526.
Digitaliresin (Schmiedeberg) 262.
Digitalis purpurea, pharmakol. wirksame Bestandtheile ders. (Schmiedeberg) 262.
Digitaloïn (Nativelle) 526.
Digitin (Nativelle) 526.
Digitogenin (Schmiedeberg) 262.
Digitoneïn (Schmiedeberg) 262.
Digitonin (Schmiedeberg) 262.
Digitoresin (Schmiedeberg) 262.
Digitoxin (Schmiedeberg) 262.
Diglykolamidsäuredianilid (Meyer) 725.
Diglykolamidsäureditoluidid (Meyer) 725.
Dihydroxamsäuren, Destillation ders. (Piesche) 180.
Dihydroxyldisulphobenzolsäure (Limpricht u. v. Homeyer) 276.
Diisobutylcarbobenzonsäure (Sagumeni) 227.
Diluvium, nordisches in Böhmen (Credner) 604.
Dimethylanilin, Derivate dess. (Weber) 438.
Dimethylparabansäure (Menschutkin) 822.
Dimethylpropylbenzol (Jacobsen) 740.
Dimethylprotokatechusäure (Tiemann u. Mendelsohn) 692.
Dinaphtylmethan (Grabowski) 52.
Dinitroäthan (ter Meer) 483. 673.
Dinitrobenzoesäure, fünfte (Fittica) 195.
Dinitrobenzonaphtylamid (Hübner u. Ebell) 470.
Dinitrodibrombenzol (Austen) 706.
Dinitrodisulphobenzolsäure (Limpricht u. v. Homeyer) 276.
Dinitrokresole (Piccard) 468.
Dinitronaphtol (Fuchs) 437.
Dinitrophenetol, Darst. dess. (Austen) 470.
Dinitrophenol, Reduction dess. (Hemilian) 502.
Dinitropropan (Meyer u. Locher) 212.
α-Dinitropropan (ter Meer) 675.
α-Dinitropropankalium (ter Meer) 675.
Dinitrosoresorcin (Fitz) 437.
Dinitrotoluol (Mills) 612.
Dinitroverbindungen der Fettreihe (ter Meer) 675.
Dioxybenzoesäure, Constitution ders. (Barth u. Senhofer) 275.
Dioxybuttersäure (Petrieff u. Eghis) 227.
Dioxymethylanthrachinon (Liebermann und Fischer) 691.
Dioxyretisten (Ekstrand) 628.
Diphenyl (Lüddens) 582. — Vork. dess. im Steinkohlentheeröle (Fittig u. Büchner) 179.
Diphenylamidohydrin (Claus u. Dörrenberg) 228.
Diphenylamin, Derivate dess. (Gnehm) 598. 662. — Verh. dess. gegen Oxalsäure (Willm und Girard) 612.
Diphenylenverbindungen, Siedep. ders. (Graebe) 100.
Diphenylharnstoff, Bildung dess. aus Dibenzhydroxamsäure (Rotermund) 152.
Diphenylnitrosamin (Witt) 564.
Diphenylphosphinsäure (Michaelis) 659. (Michaelis u. Graeff) 758.
Diphenylverbindungen, Siedep. ders. (Graebe) 100.
Diphosphobenzol (Michaelis) 407.
Diphtallyl (Graebe) 660.
Dipropylcarbobenzonsäuren (Sagumeni) 227.
Dispersion, anomale (Helmholtz) 81. 337.
Dissociationserscheinung an der Spaltungsfläche krystallisirter Hydrate (Schröder) 225.
Ditain, ein Chininsurrogat (v. Gorup-Besanez) 279.
Ditarinde (Hesse) 393. (Johst u. Hesse) 613.
Dolomitstöcke, südost-tyrolische (v. Mojsivovics) 472.
Doppelsalze, theoretische Betrachtungen über dies. (Fleischer) 705.
Doppelsulphocarbonate, metallische (Mermet) 580.
Drachenblut, Verfälschung dess. (Bretet) 558.
Drainwässer, Zusammensetzung ders. (Völcker) 621.
Dreifachchlorjod, Dichte des daraus entstehenden Dampfes (Melikoff) 339.
Druckkräfte, hydrostatische in Pflanzenzellen (Pfeffer) 678.
Druckthermometer (Mitscherlich) 673.
Druckverfahren, photographisches ohne Silbersalze (Diamond) 536.
Dünger, Dauer der Wirkung ders. (Lawes und Rothamstedt) 408.
Dulcamaretin (Geissler) 742.
Dulcamarin, Bitterstoff von Solanum Dulcamara (Geissler) 742.
Dumasin (Claisen) 740.
Duodecylwasserstoff (Cahours u. Demarçay) 488.
Durol, neues Isomeres dess. (Jannasch) 308.
Dysiot, ein neues Lagermetall 628.
Ebullioskop, Malligand's (Griessmayer) 828.
Einathmung von verdichteter und verdünnter Luft (Drosdoff) 790.
Eindampfen, Apparat dazu (Geyer) 497.
Einfach-Schwefelkohlenstoff (Sidot) 610.
Eis, Plasticität dess. (Pfaff) 481. — künstl. Erzeugung dess. (Meidinger) 689. 737.
Eiscalorimeter, Bunsen'sches (Schüller und Wartha) 705.
Eisen, directe Darst. dess. aus Erzen (Kupelwieser) 71. — elektrolytisch dargestelltes, magnetische Eigenschaften dess. (Beetz) 561. schmiedbares, directe Darst. dess. aus Eisenerz u. eisenhaltiger Schlacke (Kazetl) 415. — Umwandlung dess. in Stahl durch Cämentation (Nilson) 449. — Einfl. verschiedener Lösungen auf das Rosten dess. (Wagner) 728. — Grenze

der Kohlung dess. (Boussingault) 388. 600. — calorim. Best. dess. in Wässern (Carnelley) 104. — calorim. Unters. über die Carbüre dess. (Troost u. Hautefeuille) 401. — thermochemische Unters. dess. (Thomsen) 434. — calorim. Unters. der Siliciumverbindungen dess. (Troost u. Hautefeuille) 609. — Best. dess. in Eisenerzen (Esilman) 104. — Best. dess. in schwefelkieshaltigen Thoneisensteinen (Jack) 119. — Best. dess. in den Pyriten (Stock u. Jack) 231. — Best. dess. in seinen Ersen (Hartley) 425. — Schweissen dess. (Williams u. Ledebur) 160. — Legirung dess. mit Platin (Deville) 243. — Granulirung dess. (Bodmer) 56. — Galvanisiren dess. (Thum) 144. — grüne Bronzirung auf dass. (Weiskorb) 528.
Eisencarbolat (Schnauss) 72.
Eisenchlorid, Einw. dess. auf Thymol (Dianin) 214. — Verh. dess. zu Kreatin (Engel) 247.
Eisenerze, die im süd-westl. Russl. (Menschutkin u. Lund) 231. — spanische u. algierische 400.
Eisenfirniss (Wiederhold) 512.
Eisenindustrie, bayerische (Laubmann) 710.
Eisenmangan, kohlenstoffhaltiges (Troost und Hautefeuille) 402.
Eisennatronsäuerlinge, arsenhaltige im Sinestrathale des graubündn. Unterengadins (Husemann) 654.
Eisenoxyd, Rolle dess. bei der Salpeterbildung (Pasci) 211. — magnetische Anomalie dess. (Smith) 147. — Trennung dess. von Titansäure (Friedel) 281. — Trennung des — und der Thonerde bei Gegenwart von Phosphorsäure (Flight) 646. — krystall. schwefelsaures (Meister) 482. — phosphors., Löslichkeit dess. (Sestini) 665.
Eisenoxydulhydrat, als Reductionsmittel bei der Amalgamation (Tunbridge) 56.
Eisenröstofen (Raschette) 795.
Eisensäuerlinge von St. Moritz im Oberengadin (Husemann) 231. — haltbare Flaschenfüllung ders. (Husemann) 790.
Eisenschwamm, Darst. dess. (Blair) 22.
Eiweiss, Coaguliren dess. (Gautier) 164. — Einw. von Baryt auf dass. (Schützenberger) 423. 517. 631. — Einw. verdünnter Schwefelsäure auf dass. (Schützenberger) 616. — Einfl. der verminderten Sauerstoffzufuhr zu den Geweben auf den Eiweisszerfall im Thierkörper (Fränkel) 708. — quantit. Best. dess. in thierischen Flüssigkeiten (Heynsius) 795.
Eiweisskörper (Knop) 395. (Schützenberger) 614. 631. 648. 666. 681. 696. — Verh. ders. gegen Neurin (Mauthner) 182.
Elaeococcà vernicia (Cloes) 690.
Elektricität, Theorie ders. (Edlund) 113. — Wesen ders. (Baumgartner) 225. — Relationen zwischen ders. u. der Capillarität (Lippmann) 593. Nachweis von Alternationen ders. (Fuchs) 561.
Elektricitätsleitung, die in Elektrolyten (Beetz) 321. — unipolare durch versch. Gasschichten (Braun) 337.
Elektrische Kräfte, Gesetze ders. in dielektrischen Medien (Stefan) 65.
Elektrische Ströme, die, beim Eintauchen von Quecksilberelektroden in versch. Flüssigkeiten (Quincke) 1.
Elektrischer Strom, Wirkung dess. auf geschmolzene Amalgame u. Legirungen (Obach) 497.
Elektrisirmaschinen, Vergleichung derselben (Mascart) 33. — Ströme ders. (Rosetti) 337
Elektroden, unpolarisirbare (Oberbeck) 321.
Elektrodynamik (Helmholtz) 130. — (Zöllner) 321.
Elektrodynamische Versuche (Lippich) 113.
Elektrolyse (Lieben u. Janecsek) 705.
Elektromagnete, Anziehungs- u. Abreissungszeit (Schneebeli) 481. 705.
Elektromagnetischer Drehversuch, Modification dess. (Herwig) 17.
Elektromaschinen (Bleekrode) 754. — Theorie ders. (Poggendorff) 721.
Elektrometer, Thomson'scher (Holmgren) 353.
Elektromotorische Kraft, die, Volta'scher Säulen (Crova) 17.
Elektrophormaschine (Riess) 145.
Elektroskopische Notiz (Poggendorff) 353.
Elementaranalyse mittels Quecksilberoxyd (Mitscherlich) 600.
Elemente, Funken-, Flammen- u. Absorptionsspectren ders. (Bunsen) 561.
Elemiharz, Chemie dess. (Flückiger) 438.
Elfenbein, Bleichen dess. durch Terpentinöl (Cloez) 78.
Ellaggengerbsäure, Identität ders. mit der Myrobalanengerbsäure (Löwe) 309.
Ellagsäure, Abkömmlinge ders. (Rembold) 741.
Emetin (Glénard) 629.
Emodin (Liebermann) 599.
Entfuselungspulver für Liqueure (Plattner) 287.
Entsalzung der salzigen Bodenflächen in Frankreich (Joannon) 394.
Entwickler zur Abkürzung der Belichtungszeit (Noel; van Monckhoven) 72.
Entzündungstemperatur explosiver Stoffe (Hess) 802.
Eosin (Hofmann) 181. (Bindschedler u. Busch) 743. — zur Geschichte dess. (Baeyer) 198.
Epichlorhydrin, Darst. (Prevost) 597.
Erbium (Cleve) 274.
Erde, essbare, Analyse einer solchen (Brix) 542.
Erdmetalle, zur Krystallographie ders. (Topsoe) 274. — zur Chemie ders. (Cleve) 274. — Valenz ders. (Nilson) 449.
Erdöllagerstätte am kaspischen Meer 429.
Erdwachsgruben, die, in Galizien (Fauck) 7.
Ernährung, Bedeutung des leimgebenden Gewebes für dies. (Voit) 245.
Erythropyrokatechin (Stenhouse) 35.
Erzgänge von Langenstriegis bei Frankenberg (Jentzsch) 282.
Erzröstofen, rotirender (Teat) 521.
Essig, Prüfung dess. (Hilger) 489.
Essigsäure, Handelsbericht (Gehe u. Co.) 111. — wasserfreie (Berthelot) 257. — reine, Fabrication ders. aus Holzessig (Dollfus) 728. 744. — Best. ders. (Witz) 8. — Best. ders. im holzessigs. Kalk (Fresenius) 536. — Oxydation ders. (Méhay) 820.

Essigsäureanhydrid, Einw. dess. auf Dicodein u. Tetracodein (Beckett u. Wright) 180.
Essigsaure Salze, Best. ders. (Witz) 8.
Euchlorin (Pebal) 449.
Eugenol (Tiemann) 692.
Explosive Körper, Zersetzung ders. (Gernez) 113.
Extracte, Ausbeute an solchen (Dankwortt) 215.
Extractröme, Nachw. ders. (Fuchs) 465.
Fäcalmasse, Verwendung zur Ber. von Leuchtgas (Sindermann) 367.
Fässer aus Cäment (Bollert) 831.
Fallapparat, Hipp'scher (Schneebeli) 33.
Fallmaschine, elektrische (Waldner) 337.
Farbenempfindung, Abhängigkeit ders. von der Zeit (Kunkel) 289.
Farbenveränderungen, die, beim Funkeln der Sterne (Montigny) 1.
Farbstoffe, Absorptionsspectren ders. (Vogel) 776. — Croissant- u. Bretonnière'sche 335. 384. (Witt) 71. — künstliche, Anwendung von Brom zur Fabrication ders. (Wagner) 714.
Fasersalz, Vork. dess. im Stassfurter Salzbergwerk (Krause) 312.
Fehling'sche Flüssigkeit, Einw. des siedenden destillirten Wassers auf dies. (Boivin und Loiseau) 37. — Zersetzung ders. (Champion u. Pellet) 119.
Feldspath, doppelbrechende Eigenschaften dess. (des Cloizeaux) 401. — Vork. dess. im Odenwald (Bischof) 645. 831.
Ferment, diastatisches u. peptonbildendes in den Wickensamen (v. Gorup-Besanez) 5.
Fermente, ungeformte, Charakter ders. (Zulkowsky u. König) 276. 760. — ungeformte u. ihre Wirkungen (Hüfner) 374. (Marckwort u. Hüfner) 375. — chemische u. physiologische (Münts) 534.
Fette, neutrale, Zersetzung ders. (Bock) 425. — Best. der Schmelzpunkte ders. (Angell; Heisch) 568.
Fettkörper, nitrirte, Einw. von Säuren auf dies. (Meyer u. Locher) 212.
Fettsäure, rohe, Destillation ders. mit überhitztem Wasserstoff (Cahours und Demarçay) 482.
Feuerbohne, Function des Kalkes bei Keimpflanzen ders. (Boehm) 342.
Fichtelit (Schmidt) 453.
Figuren, analytische, Anwendung ders. auf die Theorie chemischer Verbindungen (Caylay) 705.
Filterapparat, zum Entfärben von Paraffin (Ramdohr) 474.
Filtration (Fleitmann) 290.
Filtrirgestelle (Schwarz) 721.
Fischblase, amerikanische 608.
Fischguano (Vohl) 325.
Flammen, leuchtende, Theorie ders. (Heumann) 497. 577. — Definition u. Theorie ders. (Chevreul) 577. — kohlenstoffhaltige, Ursache des Leuchtens u. Nichtleuchtens ders. (Wibel) 226. — Wirkung der Abkühlung auf das Leuchten ders. (Guthrie) 673.
Fledermausguano (Schwarz) 875.
Fleisch des Ochsen u. des Pferdes (Leyder und Pyro) 584.
Fleischfuttermehl (Frühling u. Schulz) 280.
Fleischmilchsäure, Entstehung ders. durch Gährung (Maly) 21.
Fluoren (Barbier) 34. 533. — Verh. dess. gegen erhitztes Bleioxyd (de la Harpe u. van Dorp) 661.
Fluorenäther (Barbier) 533.
Fluorenalkohol (Barbier) 533.
Fluorenessigäther (Barbier) 533.
Fluorescenz (Lubarsch) 65. — gewisser Kohlenwasserstoffverbindungen in den Steinkohlen- u. Petroleumdestillaten (Morton) 642.
Fluorsilicium, Einw. dess. auf Natriumäthylat (Klipper) 450.
Fluorwasserstoffsäure, Anwendung ders. zur Hellätzung des Glases (Hock) 201.
Flüssigkeiten, Best. der Leitungsfähigkeit ders. für Elektricität (Oberbeck) 642.
Flusswässer, chem. Unters. ders. (Brigel) 665.
Formodiphenylamine (Willm u. Girard) 612.
Formoguanamin (Nencki) 51.
Forstlich-chemische Untersuchungen (Dulk) 474.
Frauenmilch, Stickstoffe u. Eiweissgehalt ders. (Nencki) 664.
Friedrichshall, Saline (Heppner) 710.
Froschlaich, sogen., bei der Saftgewinnung aus Rüben (Scheibler) 164.
Fructus Papaveris, Unters. dess. auf Morphin, Narcotin u. Meconsäure (Krause) 54.
Fuchsin, krystallisirtes (Jegel) 214. — arsenikhaltiges, Vergiftung durch dass. (Husemann) 281.
Fulgurator, spectro-elektrische Röhre (Delachanal u. Mermet) 545. 715.
Funken, elektrischer, Gleiten dess. (Antolik) 145.
Fuselöl, Nachweis dess. in Alkohol (Bettelli) 231.
Futterkräuter der röm. Campagna (Sestini, Marro u. Misani) 278.
Futterrübe, stickstoffhaltige Bestandtheile ders. (Schulze u. Urich) 629.
Gährung, Einw. von Borax auf dies. (Schnetzler) 215. — eine mit Wasserstoffabsorption verbundene (Böhm) 438. — Einfl. der comprimirten Luft auf dies. (Bert) 533.
Gährungsalkohole, giftige Eigenschaften ders. (Dujardin-Beaumetz u. Audigé) 807.
Gährungsbutylalkohol, Verh. dess. gegen Zinkchlorid (Nevole) 581.
Gährungsgase aus Sumpf- und Wasserpflanzen (Böhm) 452.
Gährungsprocess, zur Theorie dess. (Karsten) 27.
Gährungsversuch (Schumann) 164.
Galbanumgummi (Hirschsohn) 552. 664.
Galle, als Reagens auf Glykoside (Almquist) 55.
Gallenfarbstoff (Maly) 135. — Bildung dess. (Tarschanoff) 102. (Maly) 790. — Nachw. ders. im Harn (Hilger) 455.
Gallenfarbstoffprobe (Fleischl) 568.
Gallensäuren, Nachw. ders. im Harn (Hilger) 455.
Gallium, ein neues Metall (Lecoq de Boisbaudran) 658. (Mendelejeff) 817.
Gallussäure, Einw. von Brom auf dies. (Stenhouse) 52. — Zersetzung ders. durch chlors. Kalium u. Salzsäure (Schreder) 549.
Galvanisirungen auf Glas und Porcellan (Weiskopf) 481.
Galvanometer, zur Theorie ders. (Weber) 241.

Gas, das, der Hülsen von Colutea arborescens (Bender) 807.
Gase, die, in den Kohlen von Süd-Wales eingeschlossenen (Thomas) 409. — Apparat zum Messen ders. (Maumené) 36. (v. Liebig) 497. — Diffusion ders. (Müller) 97. — Mischung ders. (Moutier) 142. — Durchgang ders. durch Flüssigkeitslamellen (Exner) 449. 545. — Wärmeleitung in dens. (Stefan) 529. — Reibung u. Wärmeleitung ders. (Kundt u. Warburg) 545. 642. 754. — Wärmeleitung ders. (Boltzmann) 754. — Entwicklung ders. aus übersättigten Lösungen (Gernez) 113. — Wärmegleichgewicht ders. (Boltzmann) 754. — Wärmecapacität ders. (Naumann) 689. — Einfl. fester Körper auf die Entbindung ders. aus Flüssigkeiten (Tomlinson) 401. — Best. der Dielektricitätsconstante ders. (Boltzmann) 561. — Anwendung ders. zum Puddeln 640. — Best. der Abhängigkeit der inneren Reibung ders. von der Temperatur (Obermayer) 705.
Gasbehälter für chem. Laboratorien (Muencke) 737.
Gasbeleuchtungswesen neueste Fortschritte in dems. 79.
Gasentwicklungsapparat (Kämmerer) 49.
Gasfeuerungen (Langer) 201. (Ramdohr) 800.
Gasflammen, gleichzeitige Entzündung vieler — (Gaiffe) 32.
Gasgeneratoren, die, in Falun (v. Steyern) 104.
Gashahn zur Regulirung der Flammenhöhe (Bach) 449.
Gasmesser, selbstregulirende (Warner u. Cowan) 727.
Gasreinigung (Buhe) 795
Gasspectren (Goldstein; Wüllner) 161.
Gastaldit (Cossa) 630.
Gastheorie, Modification ders. (Puschl) 440.
Gasuhr, trockne (Frese) 410. (Heeren) 425.
Gaswasser, Reinigung dess. (Hill) 410.
Gaultheriaöl, künstliches (Williams) 214.
Gehirn, Constitution dess. (Thudichum) 408.
Generatorgase, Zusammensetzung ders. (Stöckmann) 290. 295.
Gentianaviolet 511.
Gentisin (Hlasiwetz u. Habermann) 164. 276. 583.
Gerbsäure, Natur u. Constitution ders. (Schiff) 85. 181. 822. — die, der Myrobalanen, Identität ders. mit der Ellaggengerbsäure (Löwe) 309. — die, der Dividivi-Schoten (Löwe) 309. — die, der Knoppern (Löwe) 309. — die, der Eiche (Oser) 517.
Gerbstoff, Best. dess. (Grassi) 232.
Gerste, Keimung ders. (Leclerc) 118. 664. — ungekeimte, Unters. ders. auf Zucker u. Dextrin (Kühnemann) 358.
Gespinnstpflanzen, Röste ders. (Sestini) 233.
Gewebsfasern, Erkennung ders. auf chem. Wege (Pinchon) 703.
Gewichte aus Bergkrystall (Stern) 161.
Gewürze, Verfälschungen ders. (Hilger) 454.
Gichtaufzug für Hohöfen (Wrightson) 795.
Gichtgase, Ausnutzung ders. (Fischer) 334.
Glas, Constitution dess. (Schott) 520. — elastisches u. dehnbares (Fahdt) 192. — gehärtetes (Pieper) 366. — anaktinisches 527. — Krystallisationsproducte dess. (Schott) 562. — Abkühlung dess. (Schott) 353. — Hellätzung dess. mit Fluorwasserstoffsäure (Hock) 201. — Galvanisirungen auf solches (Weiskopf) 431. — Vergoldung dess. mit Blattgold (Moeser) 623.
Gläser, plötzliches Springen ders. (Hagenbach) 546.
Glassatz, chem. Vorgänge beim Schmelzen dess. (Schott) 475.
Glasur, bleifreie für Töpferwaaren (Constantin) 366.
Glas-Zinkofen für Blendeverhüttung (Thum) 23.
Glaubersalzglas, Fabrication dess. (Wagner) 137.
Gloverthurm, Functionen dess. (Vorster) 344. (Lunge) 474.
Glutaminsäure (Schützenberger) 667.
Glutiminsäure (Schützenberger) 517. 668.
Glycerin, krystallisirtes (Henninger) 514. — neue Eigenschaft dess. (Godeffroy) 34. — Siedep. dess. (Oppenheim u. Salzmann) 99. — Verh. dess. gegen elektrolytischen Sauerstoff (Renard) 611. — Derivate dess. (Kraut) 546. — Best. dess. im Wein (Macagno) 231.
Glycerinauszug, pankreatischer, Wirkung dess. auf Essigsäureäther (Heritsch) 471.
Glycerinsäure (Mulder) 759.
Glycid (v. Gegerfelt) 213.
Glykogen, quant. Best. dess. in der Leber (Salomon) 185. — in dem Muskelgewebe von Pecten irradians (Chittenden) 613.
Glykokoll, Bildung durch Umwandlung von Cyankohlensäureäther (Angelbis) 260. — Eigensch. dess. (Engel) 421. — in dem Muskelgewebe von Pecten irradians (Chittenden) 613.
Glykol, Darst. dess. (Zeller u. Hüfner) 388.
Glykolignose (Bente) 392.
Glykoluril (Mulder) 759.
Glykoprotein (Schützenberger) 639.
Glykose, Verh. seiner Lösung zu polarisirtem Lichte (Hesse) 225.
Glykoside, Galle u. Schwefelsäure als Reagens auf dies. (Almquist) 55.
Glyoxal, neue Darstellungsart dess. (Lubawin) 467.
Glyoxalin (Lubawin) 467.
Glyoxylsäure (Perkin) 243. — Formel ders. (Debus) 243.
Gold, silberhaltiges, Reinigen dess. mittels Chlor (Heurteau) 680. — Feinen dess. (Wagner) 712. Extraction dess. mittels Brom (Wagner) 713. — Best. dess. im Schwefelkies (Schwarz) 824.
Goldproduction, die, auf dem Westabhange des Felsengebirges von 1869—1872. 16.
Goldlack für Metallwaaren (Kayser) 623.
Goldtinten (Viedt) 496.
Gramineen, Rohfaser ders. (Stutzer) 503.
Granitgänge, die, des sächs. Granulitgebirges (Credner) 552.
Graphit, Werthbest. dess. (Wittstein) 377.
Graphithydrat (Schützenberger und Bourgeois) 387.
Grassamenfälschung (Kohlert) 295.
Grindbrunnen zu Frankfurt, Analyse dess. (Fresenius) 315.

Guajaktinctur, Gebrauch ders. zur Erkennung einer Verfälschung des Kirschwassers (Boussingault) 264.
Guanidin, Einw. von Säureanhydriden auf dass. (Mc. Creath) 69. 341. 708. — Derivate (Nencki) 51. (Mulder) 729.
Guanidodikohlensäureäther (Nencki) 51.
Guanin, Bestandth. des Lachssperma (Piccard) 53.
Guano 32. — Lager von — im südlichen Peru (Seyffart) 233. — Bildungsweise dess. (Habel) 506. — Verfälschung dess. (Jean) 514.
Guanolin (Nencki) 51.
Gummi (Girand) 278. — das des Weines (Chancel; Béchamp) 613.
Gusstahlwerke der Ver. Staaten Nordamerikas 736.
Gyps, Brennen dess. (Landrin) 130. — Löslichk. dess. in Wasser (de Boisbaudran) 146.
Häcker'sche Formel (Külp) 545.
Hämatein (Benedikt) 663.
Hämoglobin, Eigenschaft dess. (Schaer) 199. — Reactionen dess. (Husson) 694.
Hagel, Bildung dess. (Faye) 641. (Planté) 801.
Halogenmetallverbindungen, Affinitätsverhältnisse ders. (Gramp) 50.
Haloide, gegenseitiges Verdrängen ders. (Potilizin) 466.
Harn, eigenthümlicher pathologischer (David) 230. — Analyse des — eines an Leukocythämie Erkrankten (Pabst) 535. — der von Neugeborenen (Martin, Ruge u. Biedermann) 679. — Vork. von Dextrin in dems. (Reichardt) 53. — Eisengehalt dess. (Magnier) 230. — Best. des Chlors in demselben (Falck) 167. — Best. des freien Sauerstoffs in dems. (Freire) 695. — Best. des Zuckers dess. (Strohl) 232. — Best. der stickstoffhaltigen Bestandtheile desselben (Plehn) 473. — Alkalescenz dess. (Caulet) 822.
Harnfarbstoffe, die, aus der Indigogruppe (Nencki) 54. (Niggeler) 246.
Harnfarbstofflehre (Bogomoloff) 279.
Harnsäure, Best. ders. (Fokker) 520. — Derivate ders. (Grimaux) 372. — reducirende Wirkung ders. in der Kälte (Seegen) 361. — Einw. von Wasser auf dies. (Magnier) 530. — Vork. ders. im Harn eines kranken Schafbockes (Weiske) 472. — Darst. ders. aus Guano (Reichardt) 307.
Harnsäuregruppe, Constitution ders. (Medicus) 152. — synthetische Unters. über dieselbe (Grimaux) 644.
Harnstoff, Bildung dess. im Thierkörper (Salkowski) 183. — Theorie der Bildung dess. (Fränkel) 709. — Deriv. dess. (Mulder) 759. — geschmolzener, Einw. dess. auf Asparagin (Guareschi) 708. — Apparat zur Best. dess. (Apjohn) 168. — Best. dess. (Cotton) 263.
Hartglas (Meusel) 384. (de Luynes u. Feil) 593. — Anwendung zur Anfertigung imitirter Edelsteine (Macintosh) 623.
Harz, das, des Lärchenschwammes (Masing) 215.
Heber zum Aussüssen von Niederschlägen (Gawalovski) 513.
Hedera Helix, neuer Stoff ders. (Hartsen) 294.
Hefe, Wachsthum ders. (Traube) 102. — invertirender Bestandtheil ders. (Donath) 518.
Hefezellen, Bedeutung des Sauerstoffs für die Vermehrung ders. (Brefeld) 359.
Hemialbumin (Schützenberger) 620.
Hemiprotein (Schützenberger) 617.
Heptylalkohol, primärer, Siedep. dess. (Schorlemmer) 116.
Heptylwasserstoff (Cahours u. Demarçay) 483.
Herba Jaborandi, das neue Diaphoreticum (Merkel) 519.
Hexabromlactomaluryl (Grimaux) 644.
Hexahydroisoxylol (Wreden) 502.
Hexyläthyläther (Lieben) 307.
Hexylalkohol (Lieben) 307. — Derivate dess. (Uppenkamp) 149.
Hexylen (Cahours u. Demarçay) 483.
Hexylwasserstoff (Cahours u. Demarçay) 483.
Hohofen mit Einrichtung der geschlossenen Brust (Lürmann) 727.
Hohofenbetrieb unter Anwendung gasförmigen Brennstoffs (Reiser) 777.
Hohofenexplosionen (Acheson) 804.
Hohofengase, Bestandtheile ders. (Stöckmann) 295. (Kent) 792.
Hohofenschlacken, Verwerthung ders. zu Bausteinen (Paschen) 168. — chem. Zusammensetzung ders. (Kent) 792.
Holz, Schutz dess. gegen Feuersgefahr (Moore) 233. — Zersetzung u. Conservirung desselben (Paulet) 121.
Holzanstrich, rothbrauner 416.
Holzgeist, roher und reiner (Grodzki und Kraemer) 3. — Best. des Methylalkohols in dems. (Fischer) 186.
Holztheerkreosot, Bestandtheile dess. (Tiemann u. Mendelsohn) 692.
Hopfenessenz, Verwendung ders. in der Bierbrauerei (Breithaupt) 495.
Hopfenprobe (Vogel) 247.
Hopfensurrogate (Siegfried) 664.
Hülsenfrüchte, wurmstichige, Stickstoffgehalt ders. (Stefanelli) 376.
Hüttenproduction, die, des preuss. Staates in den J. 1869—1873. 528.
Hüttenrauch, schädl. Wirkung dess. auf das Pflanzenwachsthum (Stöckhardt) 255.
Huminsäure (Simon; Melsens) 422. 423.
Humuskörper, Beziehung ders. zur Pflanzenernährung (Simon) 787.
Hundeharn, neuer Bestandtheil dess. (Jaffé) 53.
Hunt- u. Douglas-Kupferprocess (Clayton; Wimmer) 37. 38.
Hyalographie (Leipold) 368.
Hyalophotographie (Rozsnyay) 383.
Hydantoin (Mulder) 759. — zur Geschichte dess. (Baeyer) 451.
Hydrazinverbindungen, aromatische (Fischer) 451. 661.
Hydrazotoluol (Barsilowsky) 468.
Hydrobenzoine (Forst) 422.
Hydrobenzoinreihe, Körper ders. (Forst u. Zincke) 68. 517.
Hydrochinoncarbonsäure (v. Rakowski u. Seppert) 503.
Hydrocitronensäure (Claus u. Rennefahrt) 195. — (Kaemmerer) 467. — (Claus) 563.
Hydrocotarnin (Becket u. Wright) 422. 613.

Hydrodibrommalonylharnstoff (Grimaux) 644.
Hydrodichloroxylepiden (Zinin) 486.
Hydrovanilloin (Tiemann) 691.
Hydroxamsäuren, Aether ders. (Eiseler) 180.
Hydroxycaprylsäure (Erlenmeyer u. Siegel) 466.
Hydroxylamin, neue Bildungsweisen dess. (Meyer u. Locher) 212. — zur Geschichte dess. (Meyer) 530 — Verhalten dess. gegen Wasserstoffgas (Meyer u. Locher) 274. — reducirende Wirkung dess. (Lossen) 275. — Structurformel dess. (Lossen) 180.
Hydroxylepiden (Zinin) 485.
Hydrür-Beleuchtungs-Apparat (Brix) 735.
Hyoscyamin, krystallisirtes (Thibaut) 565.
Jaborandis (Baillon) 790.
Jervin (Mitchell) 510.
Indigblau (Nencki) 485.
Indigcarmin, Verhalten dess. in den lebenden Geweben (Arnold) 788
Indigo, Anwendung in der Druckerei (Gros-Renaud) 79. — Entstehung dess. im Thierkörper (Jaffé) 655. 669. — Aachener (Reimann) 750.
Indigogruppe, Harnfarbstoffe ders. (Niggeler) 246.
Indol (Nencki) 485. — Bildung dess. aus dem Eiweiss (Kühne; Nencki u. Frankiewicz) 261.
Inductionswirkungen von ungleich harten Magnetstäben (Külp) 1.
Influenzmaschine, zur Theorie ders. (Veltmann) 754.
Interferenzerscheinung an Spiegeln (Seculic) 241.
Invertzucker (Maumené) 423.
Jod, Substitutionsproducte dess. (Weselsky) 34. — Gewinnung desselben aus den natürlichen Phosphaten (Thiercelin) 70. — Verhalten desselben gegen Quecksilberoxyd (Lippmann) 83. 131. — Bestim. dess. im Kupferjodür (Ulex) 87. — Gegenwart dess in den Süsswasserpflanzen (Zenger) 229. — Einwirkung dess. auf Boraxlösung (Bottomley) 242. — chemisches Gleichgewicht zwischen — und Wasserstoff (Lemoine) 321. — Einwirkung auf Metamidobenzoësäure (Benedikt) 341 — Bestim. dess. in organischen Verbindungen (Kopp) 488. — Einwirkung dess. auf Schwefelwasserstoff (Letnii) 501 — Handelsbericht v. Gehe u. Co. 110. 563.
Jodäthyl, Einwirkung dess. auf azobenzoës. Silber (Golubeff) 52.
Jodcyanbenzol (Griess) 463.
Jodkalium, Prüfung dess. (Personne) 136. 510. Zerlegung dess. im Organismus (Binz) 258. — reines, Darst. (Pellagri) 771. — Wirkung dess. (Buchheim; Kämmerer) 488. — Prüfung dess. auf Bromkalium (Biltz) 599.
Jodkaliumwismuth, als Reagens auf Alkaloide (Fron) 263.
Jodmethyl, Einw. dess. auf Weingeist (Busse u. Kraut) 547.
Jodphenole (Armstrong) 181.
Jodsäure, Bildung ders in jodhaltenden Flammen (Salet) 386. — Reduction ders. durch schweflige Säure (Salet) 395.
Jodsilber, Einw. der Wärme auf dass. (Rodwell) 114. — Neues Vorkommen dess. im Ural (Eremejeff) 230.
Jodwasserstoff, reducirende Wirkung dess auf eigentliche und gemischte Aether (Silva) 611. — Einw. dess. auf Aceton (Silva) 612.
Jodwasserstoffsäure, gasförmige (Bannow) 2 — Einw. ders. auf Aceton u. Phoron (Kasanzeff) 340. — Einw. ders. auf Toluol (Wreden) 502.
Irisöl (Hager) 688.
Isoamylen, Condensation dess. zu Diisoamylen (Wichnegradsky) 323.
Isobrombenzolsulphosäure (Nölting) 469.
Isomorphe Körper, ungleiche Wirkung verschiedener Körper auf dieselbe übersättigte Lösung (de Boisbaudran) 385.
Isonitrobutan, primäres (Demole) 147.
Isononylamid (Kullhem) 389.
Isophtalsäure (Wroblevsky) 68. — (Weith u. Landolt) 484.
Isopikrinsäure (Fittig u Bantlin) 180.
Isopropylreihe, Schwefelverbindungen derselben (Claus u. Kühtze) 389.
Isopropylrhodanür (Gerlich) 499.
Isopropylsulphid (Claus u. Kühtze) 389.
Isotriacetonamin (Heintz) 805.
Isotrichlorglycerinsäure (Schreder) 549.
Kälte, künstliche Erzeugung ders. (Meidinger) 689. 737.
Kältemischungen (Pfaundler) 273. 738.
Kaffee, Prüfung dess. (Wittstein) 136
Kainit, Löslichkeit dess. in Wasser (Krause) 312
Kali, Stickstoffgehalt dess. (Wagner) 290. — chlorigsaures, Verhalten dess. zu Phosphoroxychlorid (Spring) 18. — chlorsaures, Prüfung dess. (Hilger) 440. — übermangansaures, Anwendung dess. in volumetr. Analysen (Parnell) 36. — übermangans. als Reagens auf unterschwefligs. Natron (Haugk) 136. — übermangansaures, Verhalten dess. beim Glühen (Rammelsberg) 211. — Best. dess. als überchlors. Kali (Kraut) 520. — kohlensaures, Löslichkeit und Dissociation dess. (Dibbits) 34 — reines kohlensaures (Smith) 103. — Bestandtheile dess. als Kaliumplatinchlorid (Krause) 520.
Kaliindustrie, Stassfurter (Frank) 710. 727.
Kalilauge, alkoholische, Einw. auf Dichlornitrobenzol (Laubenheimer) 52.
Kalisalpeter (Ulex) 84. Fabrication dess. (Pick) 283.
Kalisalze, Verwendung ders. zum Düngen der Weingärten 527. — Vorkommen ders. bei Peine (Bingmann) 566.
Kalium, thermochem. Unters. über dass. (Thomsen) 434. — Best. des Schwefelkohlenstoffes in den Sulphocarbonaten dess. (David u. Rommier) 646. — butters., Wärmeentwickelung bei der Bildung dess. (Louguine) 265. — xanthogensaures, als Mittel gegen Phylloxera (Zöller u. Grete) 519. — chlors., Verhalten gegen Salzsäure sowie gegen Chlorkalium resp. Chlornatrium und Schwefelsäure (Schacherl) 674.
Kaliumäthylodisulphocarbonat 828.
Kaliumcyanat, Einw. dess. auf Chloralhydrat (Wallach) 756.

Kaliumhydroxyd, Einwirkung dess. auf Jodamyl (Flawitzky) 227.
Kaliumpermanganat, Darstellung dess. aus dem Manganat mittels Brom (Wagner) 714.
Kaliumsalze, neue Reactionen auf solche (Stolba) 395.
Kaliumsulphocarbonat 828 — Dissociation dess. (Rommier) 514. — als Mittel gegen die Reblaus 543.
Kaliumxymolsulphat (Paterno u. Fileti) 340.
Kaliwasserglas, Eigenschaften u. Bereitung dess. (Regnauld) 12.
Kalk, unterchlorigs. aus Chlorkalk (Kingzett) 420. — Wirkung dess. auf die Thone beim Brennprocess (Aron) 456.
Kalkformiat, Volumconstitution dess. (Schröder) 226.
Kalkmilch, Gehalt ders. an Aetzkalk (Mategcek) 138.
Kalksaccharat, Verbindung dess. mit kohlens. Kalk (Bondonneau) 245.
Kalkseife, Darst. ders. aus den Abfallwässern der Tuchfabriken (Landolt und Stahlschmidt) 400.
Kartoffelknollen, Stärkemehlgehalt ders. (Pott) 715.
Katalytische Erscheinungen (Loew) 434.
Katalytische Vorgänge, Mechanik ders. (Hüfner) 33.
Kautschuk, Volumveränderung desselben durch Wärme (Pusche) 145. — Destillationsproducte dess. (Bouchardat) 599.
Kautschukventil (Hoffmann) 433.
Keimung (Leclerc) 245. — (Dehérain) 613. — im Stickoxydulgase (Cossa) 293.
Keimungsprocess (Kühnemann) 215.
Kermes, Bildung dess. (Weppen) 377.
Ketone, Darst. ders. (Pawlow) 467. — aromatische, Reduction ders. durch Jodwasserstoffsäure u. Phosphor (Graebe) 85. — Verhalten ders. gegen Ketone (Heyne) 228. — Oxydation ders. (Lieben u. Hercz) 659.
Klärungspulver für Liqueure (Plattner) 287.
Kleesalz, Vergiftnug durch dass. (Müller) 103.
Kleiderstoffe, giftige (Gintl) 126.
Kiese, spanische 623.
Kieselfluorammonium, Darst. (Stolba) 370.
Kieselflusssäure, Darst., Reinigung, Aufbewahrung u. Anwendung ders. (Stolba) 419.
Kieselsäure auf der Insel Vulcano (Baltzer) 70.
Kieseritsteine, Darst. (Krause) 798.
Kieseritwäsche (Krause) 798.
Kinetische Atomistik, Verfall ders. im 17. Jahrh. (Lasswitz) 17.
Kirschlorbeeröl (Tilden) 742.
Kirschwasser, Verfälschung dess. (Boussingault) 264. — Fabrication dess. (Mühlberg) 296.
Kitt für Bernstein (Rust) 559.
Knallquecksilber, Löslichkeit dess. in Ammoniakflüssigkeit (Steiner) 706. — Verhalten dess. gegen Schwefelwasserstoff (Steiner) 706.
Knochen, zur Chemie ders. (Aeby) 54. — Bleichen ders. durch Terpentinöl (Cloez) 78. — Zusammensetzung ders. bei verschiedener Ernährung (Weiske) 550.
Knochenkohle, Bestandtheile der organischen Stoffe ders. (Thorn) 474. — Ersatz für dies. (Melsens) 719.
Kobalt, Best. kleiner Mengen dess. im Nickel (Fleitmann) 295.
Kobaltbromür (Hartley) 207.
Kobaltjodür (Hartley) 207.
Körper, fluorescirende, Verhalten ders. zum Ricinusöl (Horner) 481. — physik. Eigenschaft ders. im flüss. u. gasförm. Zustande (Andrews) 598.
Kohle, neue Funde in England 108. — die, aller Länder (Pechar u. Peez) 30. — fossile, von der Insel Suderöe (Beghin u. Mène) 505. — Lager in Russland (v. Helmersen) 543. — fossile, Unters. ders. für praktische Zwecke (Wittstein) 327. — poröse, Condensationsvermögen ders. (Melsens) 715.
Kohlenbraunsteinelement (Kern) 401.
Kohlenflötz, neues, in Pensylvanien 559.
Kohlenoxyd, Gegenw. dess. im Tabakrauch (Vohl) 199. — Verhalten dess. zu Ozon (Remsen u. Southworth) 785.
Kohlenoxydgasheizung (Friedmann) 89.
Kohlenproduction, die, des deutschen Reiches 432.
Kohlensäure, Reduction derselben zu Kohlenoxyd (Hossford) 85. — Unterscheidung der freien im Trinkwasser von der an Basen gebundenen (v. Pettenkofer) 567. — Ausscheidung derselben durch Pflanzenwurzeln (Mercadante u. Colosi) 358. — die durch Respiration u. Perspiration bei versch. Thierspecies ausgeschiedene (Pott) 376. — Einw. ders. auf das Natriumacetat (Setschenow) 406. — Einfl. der Nahrung auf die Ausscheidung derselben (Speck) 181. — Absorption ders. durch Natriumsalzlösungen (Setschenow) 466. — Absorption ders. durch Lösungen von neutralem phosphors. Natron (Setschenow) 97. — Anwendung ders. zur Kälteerzeugung (Meidinger) 737. — Best. ders. in kohlensauren Salzen (Hessert) 263. — Best. ders. in der Luft (Tissandier) 343. — atmosphärische, Best. ders. (Fittbogen u. Haesselbarth) 694. — Best. ders. (Fresenius) 520. — Gehalt der Grundluft an — (Port) 454.
Kohlensäureapparat, gasvolumetrischer (Gawalovski) 184.
Kohlenstoff, Berechnung dess. nach älteren Analysen durch Correction (Schiff) 225. — spec. Wärme dess. (Weber) 537. — im Spectroskope (Watts) 145. — Best. dess. im Roheisen, Schmiedeeisen u. Stahl (Tamm) 263. — gebundener, Best. dess. im Gusseisen (Schützenberger u. Bourgeois) 388.
Kohlenstoffprobe, calorimetrische (Kellberg; Eggertz) 36.
Kohlenstoffspectrum (Watts) 65.
Kohlenwasserstoff $C_2H_2$ (Pinner) 562. 756. — acetylenartige, Darst. derselben mittels der Acetone $C_n H_{2n+1} COCH_3$ — $CO$ — $CH_3$ (Bruylants) 339. — acetylenartige, Darstellung ders. mittels der Aldehyde $C_n H_{2n+1} CH_2$ — $CO$ — $OH$ (Bruylants) 339. — chlorirte, Reactionsverhältnisse ders. (Krafft u. Mers) 757. — Chlorirung derselben durch Molybdänpentachlorid

(Aronheim) 773. — pyrogene aus Benzol (Berthelot) 99. — Isomerien ders. (Schiff) 770. — behutsame Oxydation ders. (Berthelot) 122. — Verbindungen ders. mit Pikrinsäureabkömmlingen (Liebermann u. Palm) 808. — im Spectroskope (Watts) 145.
Kohlen-Zink-Batterie, Bunsen'sche (Gawalovski) 113.
Koprolithe, Analyse ders. (Hughes) 425.
Krapp, Farbstoffe dess. (Rosenstiehl) 233.
Kreatin, Substitution von Quecksilber für den Wasserstoff dess. (Engel) 372.
Kreatinartige Verbindungen (Griess) 228.
Kresol (Tiemann u. Mendelsohn) 692.
Kresotinsäure (Oppenheim u. Pfaff) 662.
Krystallisation, Theorie ders. (de Boisbaudran) 499.
Krystallwasser, Molecularvolumen dess. (Clarke) 146.
Kürbis, Keimung dess. (Sabanin u. Laskovsky) 789.
Kuhharn, Dialysirung dess. (Schwarz) 822.
Kuhmilch, Stickstoff- u. Eiweissgehalt derselben (Nencki) 664.
Kumysextract (Nessler) 840.
Kunstbutter (Mouriez) 111.
Kupfer, Ueberziehen dess. mit einer glänzenden Schicht (Böttger) 845. — Titrirverfahren für dass. (Lagrange) 168. — Gewinnung dess. aus Schwefelkiesen (Jetzler) 716. — Metallurgie dess. (Hampe) 138. 378. — gediegenes, eine grosse Masse dess. 512. — Gegenwart dess. im thier. Organismus (Bergeron und L'Hôte) 153.
Kupferchlorid (Lupton) 98. — Farbe desselben (Hartley) 114.
Kupferformiat, Volumconstitution dess. (Schröder) 226.
Kupferglykosat (Fileti) 340.
Kupferkies, Vorkommen dess. im Verein mit Steinsalz in Stassfurt (Krause) 312.
Kupfernickellegirungen, Analyse derselben auf elektrol. Wege (Herpin) 327.
Kupfersulphür, Einw. von Silbernitrat auf dass. (Heumann) 50.
Kupfervitriol, Dissociation dess. (Naumann) 17.
Kupferzinkelement, Einw. dess. auf Chloroform, Bromoform u. Jodoform (Gladstone u. Tribe) 406. — Wirkungen dess. (Gladstone) 625.
Kynurin (Jaffé) 485.
Lack, Japanischer (Wagner) 795.
Lampe, selbstregulirende elektrische (v. Hefner-Alteneck; Siemens u. Halske) 81.
Lanthan (Cleve) 274. — elektrolytische Abscheidung dess. (Hillebrand u. Norton) 642.
Laurineencampher, Umwandlung dess. in Campher (Riban) 532.
Leberglykogen, zur Statik dess. (v. Wittich) 184.
Leberthran, Wirkung dess. (Buchheim) 519.
Leguminsäure (Schützenberger) 653.
Leichenverbrennung (Fischer) 89.
Leichenwachs (Ebert) 467.
Leinöl, Verfälschung dess. mit Leberthran 512.
Leiter, metallische, Uebergangswiderstand an den Berührungsstellen ders. (Müller) 321.
Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze (Braun) 241. — der Haloidverbindungen des Bleies (Wiedemann) 241.
Leitungswiderstand, galvanischer (Herwig) 17. (Edlund) 754.
Lepiden, Derivate dess. (Zinin) 485.
Leuchtgas, Bereitung dess. aus Mineralöl etc. (Küchler u. Co.) 344. — Bereitung aus Fäcalmasse (Sindermann) 367. — Bereitung dess. aus flüssigen Kohlenwasserstoffen (du Rieux u. Devilder) 727. — Bestandtheil dess. (Stöckmann) 295. — Verwendung von Gaswasser zur Reinigung dess. (Hill) 410. — als Küchenbrennstoff (Wolff) 727.
Leucein (Schützenberger) 634.
Leucin, Vorkommen dess. im Safte der Wickenkeime (Cossa) 776.
Leukogallol (Stenhouse u. Groves) 548.
Levulinsäure (v. Grote u. Tollens) 151. — Darst. ders. (Bente) 356.
Libethenit (Schuchardt) 96.
Licht, polarisirtes, Verhalten der Lösungen einiger Substanzen zu dems. (Hesse) 225. 289. — Absorption u. Brechung dess. in undurchsichtigen Körpern (Wernicke) 465. — Geschwindigkeit desselben und der Parallaxe der Sonne (Cornu) 321. — Phasenveränderung des. (Glan) 465. 561. — Phasenveränderung des parallel zur Einfallsebene polarisirten — (Glan) 754. — Pflanzenxanthophyll zerlegende Strahlen dess. (Wiesner) 113. — Einwirkung dess. auf Vanadinverbindungen (Gibbons) 97. — Reflexion dess. auf Linsen (Krebs) 113. — Einfl. dess. auf die Bildung von Spaltungsproducten der Eiweissubstanzen bei der Keimung des Kürbis (Sabanin u. Laskovsky) 789.
Lichtempfindlichkeit, die, photogr. Platten, abnorme Wirkung mancher Farbstoffe auf dies. (Vogel) 178.
Lichtstrahlen, Gang ders. durch ein Spectroskop (Hoorweg) 321.
Lievrit (Lipócz) 808.
Lithium, Vorkommen dess. in den Sedimentärgesteinen (Hilger) 230. — Thermochem. Untersuchung über dass. (Thomsen) 434.
Lithium benzoicum 828.
Lithospermum officinale, Analyse der Asche der Früchte dess. (Hornberger, Mutschler u. Hammerbacher) 276.
Löslichkeit, gegenseitige, von Flüssigkeiten (Alexejeff) 241. — ungleiche verschiedener Flächen desselben Krystalles (de Boisbeaudran) 417. (Pfaundler; de Boisbeaudran) 498. 499. — Bestimmungen (Limpricht) 275. — (Meyer) 705.
Lössbildungen, chem. Zusammensetzung ders. (Hilger) 472.
Lösung, Theorie ders. (de Boisbeaudran) 499.
Lösungsfiguren, die an Krystallflächen (Baumhauer) 113.
Löthrohr, Modification dess. (Rabs) 161. — Standvorrichtung für dass. (Landauer) 562.
Luft, neue Eigenschaft ders. (Coulier) 657.
Luftcompressionsmaschine (Rigo) 81. (Johnston) 680.

Luftfahrt, die, des Zenith am 15. April (Tissandier) 351.
Luftsäulen, tönende, Vergleichung ders. durch schwingende Flammen (Bresina) 561.
Lupinen, Asparagingehalt ders. (Schulze u. Umlauft) 309.
Lupinenschrot als Waschmittel für Wolle (Rohlack) 809.
Lycin (Husemann) 276.
Maassanalyse, neue Methode ders. (Jean) 262.
Maclurin (Löwe) 517.
Magensaft, Salzsäure dess. (Rabuteau) 119. — freie Säure dess. (Laborde) 229.
Magnesia, kohlensaure, Löslichkeit ders. in borsauren Alkalien (Wittstein) 119. — sulphurosa, Darst. (Hager) 135. — selenigsaure (Hilger) 161.
Magnesium, thermoch. Untersuchung über dass. (Thomsen) 434. — Schwefelverbindungen dess. (Reichel) 580.
Magnesiumstaub, Benutzung dess. für chem. Zwecke (Böttger) 306.
Magnetische Kräfte, Gesetze ders. in magn. Medien (Stefan) 65.
Magnetische Fernwirkungen, Fortpflanzungsdauer ders. (Herwig) 1.
Magnetisirung, ein sonderbarer Fall ders. (Jamin) 561.
Magnetismus, neue Quelle dess. (Tommasi) 481. 752. — der von Stahlstäben (Fromme) 545. — temporärer, Verhältniss dess. zur magnetisirenden Kraft (Bömstein) 321.
Magnetstäbe, permanent magnetische Momente ders. (Külp) 545.
Mahagoniholz (Cazeneuve u. Latour) 519.
Mairogallol (Stenhouse u. Groves) 548. — krystallograph. Best. dess. (Lewis) 644.
Maischbrennapparat mit continuirlichem Betriebe 743.
Malonsäure (van't Hoff) 21. (Mulder) 759. — Bildung ders. aus Chlorakrylsäureäther (Pinner) 582.
Malylureïdsäure (Grimaux) 372.
Malylureïdsäureamid (Grimaux) 372.
Mangan, thermochemische Unters. dess. (Thomsen) 434. — Best. dess. im Spiegeleisen, Stabeisen u. Stahl (Kern) 679. — Calorim. Unters. über die Carbüre dess. (Troost u. Hautefeuille) 401. — Calorimetr. Unters. der Siliciumverbindungen dess. (Troost u. Hautefeuille) 609.
Mangansuperoxyd, Regeneration dess. bei der Chlorbereitung (Mylius) 718.
Mangansuperoxydhydrat, neues (Rammelsberg) 211.
Mannit, Rotationsvermögen dess. (Bouchardat) 130.
Mannitäther (Vignon) 292.
Manniton (Vignon) 292.
Marantastärke, Prüfung ders. (Calmberg) 328. (Hager) 440.
Mariotte'sches Gesetz (Siljeström; Mendelejeff) 449.
Martin-Siemensofen, Temperaturunterschiede im — u. Bessemerofen (Jordan) 159.
Mechanik, moleculare Probleme ders. (Berthelot) 209.
Medicamente, Einw. ders. auf bleihaltiges Zinn (Fordos) 519.
Meerwasser, Verh. dess. zu Blei (Kaiser) 488.
Mehl, Klebergehalt dess. (Kunis) 37.
Melanurensäure (Gabriel) 690.
Melassenbildung (Anthon) 271.
Melidopropionsäure, Gewinnung ders. (Schniewind) 389.
Melilotol (Phipson) 645.
Mercaptanester (Michler) 308.
Mesidin (Hofmann) 180.
Mesitol (Biedermann u. Ledoux) 180. 195.
Mesitylen, propylhaltige Homologe dess. (Jacobsen) 740.
Mesityloxyd (Claisen) 739.
Mesityloxyddibromid (Claisen) 739.
Messing, Ueberziehen dess. mit einer glänzenden Schicht (Böttger) 345.
Metaäthyltoluol, Synthese dess. (Wroblevsky) 68.
Metabromorthosulphotoluolsäure, Umwandlung ders. in Orthokresolsulphosäure (Pagel) 407.
Metabromtoluol (Hübner u. Grete) 468. (Grete) 501.
Metachlorsulphobenzolsäure (Limpricht u. Kieselinsky) 677.
Metacyananilin, neue Bildungsweise desselben (Griess) 563.
Metakresol (Oppenheim u. Pfaff) 662.
Metallchloride, Elektrolyse derselben. (Gladstone u. Tribe) 146.
Metalle, Reduction ders. durch Zink aus Lösungen (Davies) 114. — thermoelektrisches Verhalten ders. beim Schmelzen u. Erstarren (v. Fitz Gerald - Minarelli) 273. — leicht schmelzbare, Reinigung ders. durch Filtration (Curter) 526. — Werth ders. 544.
Metallmasse, eigenthümliche (Lielegg) 624.
Metalloxyde, Reduction ders. durch Wasserstoff (Müller) 2.
Metallproben, elektrolytische 527.
Metallsalze, die Amidgruppe führende (Schwarzenbach) 723.
Metamidobenzoylharnstoff (Griess) 229.
Metamidosulphobenzolsäure, Derivate derselben (Limpricht) 676.
Metatoluylsäure (Weith u. Landolt) 484.
Metatoluylsenföl (Weith u. Landolt) 484.
Meteoreisen von Jowa, Unters. der Gase dess. (Wright) 645.
Meteorit, der aus Huesca in Spanien (Pisani) 36. — der von Roda (Daubrée) 36. — von Nash County u. von Dickson (Smith) 630.
Meteorite, zwei neue aus der Wüste Atacama (Domeyko) 808. — Bildung ders. (Tschermak) 453. 743.
Methylacetessigester, Umwandlung dess. durch Natriumamalgam (Rohrbeck) 661.
Methyläthacetessigester (Saur) 661.
Methyläther, salicylsaurer (Williams) 214. — Anwendung dess. zur Kälteerzeugung (Meidinger) 737.
Methyläthylessigsäureester (Saur) 661.
Methyläthylketon, Reduction dess. (Lawrenowitsch) 451.
Methylaldehyd (Volhard) 259.
Methylalkohol, Einw. dess. auf Salmiak (Weith)

405. — Best. dess. im Holzgeiste (Fischer) 136. — Auffindung dess. im Weingeist (Riche u. Bardy) 409.
Methylamylpinakolin (Wichnegradsky) 406.
Methylanilin, Fabrication desselben im Grossen (Kern) 503.
Methylanthracen (Fischer) 468.
Methylchlorpropylketon (Conrad) 662.
α-Methylcrotonsäure (Rohrbeck) 661.
Methyldiphenylamin (Girard) 163.
Methyldikresylamin (Girard) 583.
Methyldipropylbenzol (Jacobsen) 740.
Methylenjodür, Einw. dess. auf Methylsulphür (Cahours) 508.
Methylgrün, Benutzung zum Färben der Wolle (Lauth) 795.
Methylhexylcarbinol, Reinigung u. Siedep. dess. (Neison; Schorlemmer) 116.
Methyljodür, Einw. dess. auf Benzylsulphür (Cahours) 508.
Methylkreosol (Tiemann u. Mendelsohn) 692.
Methylmonoselenid (Jackson) 162.
Methylnitrat (Girard) 361. — explosive Eigenschaften dess. (Lea) 611.
Methylnitrolsäure (Tscherniak) 162.
Methyloxybenzoësäure (Oppenheim u. Pfaff) 662.
α-Methyl-β-Oxybuttersäure (Rohrbeck) 661.
Methyloxyd, Verbindung dess. mit Chlorwasserstoff (Friedel) 500.
Methylphenyläthylketon, Natriumsulphitverbindung (Ehrlich) 661.
Methylphloretinsäure (Körner u. Corbetta) 69.
Methylselenide (Jackson) 627.
Methylthymolsulphosäure (Paterno) 824.
Methylvanillin (Tiemann) 692.
Mikrometer zur Positionsbest. spectralanalytischer Linien (Watts) 754.
Milch, zur Analyse ders. (Redwood) 232. (Hilger) 454. — Unters. über dieselbe (Schmidt) 810. (Gerber) 410. — Eisengehalt ders. (Magnier) 230. — Stickstoff- u. Eiweissgehalt derselben (Liebermann) 489. — Kali-, Natron- u. Chlorgehalt ders. (Bunge) 551. — sog. spontane Gerinnung ders. (Schmidt) 310. — die durch Lab bewirkte Gerinnung (Schmidt) 310.
Milchfett, quant. Best. dess. (Löwit) 184.
Milchserum, verschimmeltes, Stickstoffgehalt dess. (Sestini u. Del Torre) 629.
Milchzucker, Verh. seiner Lösung zu polarisirtem Lichte (Hesse) 225.
Milz, Eisengehalt ders. (Nasse) 671.
Mineral, neues aus Vermland (Blomstrand) 231. — eigenthümliches vom Aetna (Silvestri) 791.
Mineralbad, Uta'sches, Analyse dess. (Schober) 646.
Mineralbestandtheile, Vertheilung ders. in der Runkelrübe (Violette) 447. — alkalische in den Pflanzen (Champion u. Pellet) 534.
Mineralquellen, die von Tarasp (Husemann) 452. — die zu Birresborn, Analyse derselben (Vohl) 473.
Mineralsäuren, Einw. derselben auf Chlorkalk (Kopfer) 481. 611.
Mineralsubstanzen, die, des Rübensaftes (Peligot) 168.
Mineralwässer, Vergleich zwischen den künstl. u. den natürl. (Almén) 231. — alkalische Sulphüre in dens. (Polacci) 360.
Mischapparat, zum Entfärben von Paraffin (Ramdohr) 474.
Moleculare Wirkungen (Moutier) 142.
Moleculartheorie (Handl) 529.
Molecularverbindungen (Friedel) 593.
Molecularwärme, die, gleichartiger Verbindungen (Clarke) 146.
Molybdän, Erkennung dess. (Maschke) 200.
Molybdänblau, Anw. dess. zur Echtfärbung der Seide (Böttger) 461.
Molybdänpentachlorid, Chlorirung von Kohlenwasserstoffen mittels dess. (Aronheim) 773.
Molybdänsäure, massanal. Best. ders. (Wernicke) 326.
Monäthylcitronsäure (Kaemmerer) 467.
Monamine, secundäre u. tertiäre, Umwandlung ders. in blaue Farbstoffe (Girard) 163. — aromatische, Einw. ders. auf Nitrosophenol und Nitrosodimethylamin (Kimich) 662.
Monas prodigiosa, Farbstoff ders. (Helm) 118.
Monazit, künstl., Darst. dess. (Kadominski) 130.
Monoacetyldiphenylharnstoff (Creath) 708.
Monoacetylurethan (Creath) 708.
Monoäthercitronensäure (Claus und Rönnefahrt) 195.
Monoäthylendinaphtyldiamin (Reuter) 152.
Monobrombenzol (Krafft) 660.
Monobromcampher, krystallisirter (Clin) 645. — Darst. dess. (Lloyd) 775. (Gault) 775.
Monochloracetamid (Meyer) 724.
Monochloracetanilid (Meyer) 725.
Monochloracettoluidid (Meyer) 725.
Monochlorallylessigäther (Martinoff) 756.
Monochlorcitramalsäure, chlorfreie, Derivate ders. (Morawski) 4.
Monochloressigsäure, Einw. von Ammoniak und Anilin auf dies. (Meyer) 724.
Monochloressigsäuremethyläther (Meyer) 724.
Monochloritamalsäure (Morawski) 436.
Mononitrobenzoësäure, vierte (Fittica) 195.
Mononitrobenzonaphtylamide (Hübner u. Ebell) 470.
Mononitrostärke (Lieben u. Reichardt) 663.
Mononitrotoluol (Mills) 612.
Monophenylharnstoff, acetylirter (Creath) 708.
Monticellite, pseudomorphe (vom Rath) 505.
Morin (Löwe) 517.
Moringerbsäure (Löwe) 517.
Moritzquelle in Sauerbrunn, Analyse ders. (Buchner) 742.
Morphin, Reagentien auf dass. (Wellkome) 263. — Nachweis dess. (Husemann) 264.
Morphinaceton (Konrad) 75.
Murexid (Grimaux) 373. — Constitution dess. (Reoch) 117.
Muscarin, Constitution u. Darstellung (Schmiedeberg u. Harnack) 629.
Mutterkorn, wirksamer Bestandtheil dess. (Buchheim) 566.
Nadelhölzer, Wurzelbildung ders. (Nobbe) 613.
Nadel-Inclinatorien (Braun) 1.
Nährfette, Zusammensetzung der in das Blut eingetretenen — (Röhrig) 487.
Nahrungsbestandtheile, Resorption u. Secretion

ders. im Verdauungscanale des Schafes (Wildt) 40. 57.
Nahrungsmittel, Einw. ders. auf bleihaltiges Zinn (Fordos) 519.
Naphtalin, Werth dess. als Ersatzmittel für Cannelkohle bei der Gasfabrication (Wagner) 575.
Naphtalinderivate (Senhofer) 740.
Naphtalinverbindungen (Guareschi) 52.
β-Naphtoësäure (Vieth) 759.
Naphtonitril (Merz u. Schelnberger) 598.
β-Naphtylamin, isomeres (Liebermann u. Scheiding) 691.
Narcein, Abkömmling dess. (Beckett u. Wright) 549. 645.
Narcotin (Beckett u. Wright) 422. 613.
Natrium, thermochem. Unters. über dasselbe (Thomsen) 434. — Best. des Schwefelkohlenstoffs in den Sulphocarbonaten dess. (David u. Rommier) 646. — kohlensaures, Löslichkeit u. Dissociation dess. (Dibbits) 34. — citracons., Verh. dess. gegen Chlor (Morawski) 500. — mesacons., Verh. dess. gegen Chlor (Morawski) 500.
Natriumamalgam, Reaction zwischen — und den neutralen Aethern mehrbasischer Säuren (Petrieff u. Eghis) 213. — Einw. dess. auf Citronensäureäther (Claus u. Rönnefahrt) 195. 563. — Einw. dess. auf Chlordracyls. (Hartmann) 627.
Natriumbenzylacetessigester (Ehrlich) 661.
Natron, Stickstoffgehalt dess. (Wagner) 290. — salpeters., Gewinnung dess. (Flagg) 70. — reines kohlens. (Smith) 103. — salpeters., Löslichkeit dess. (Ditte) 404. — arsensaures (Fleury) 420. — Äthylunterschwefligsaures (Ramsay) 627. — unterschwefligsaures, Entfernung dess. aus Papierbildern (Newton) 509. — essigs., Fabrication dess. (Dollfus) 728. 744. — unterschwefligsaures, latente Schmelzwärme dess. (v. Trentinaglia) 802.
Natronhydrat, Einw. dess. auf Tyrosin (Ost) 598.
Natronkalk, Stickstoffgehalt dess. (Wagner) 290.
Natrum salicylicum 829.
Nelkenöl, Einw. von Baryt auf dass. (Church) 35. 215. — Verfälschung dess. (Schaer) 701.
Neurin, Verh. dess. gegen Eiweisskörper (Mauthner) 182.
Nickel, schwefels., Darst. dess. (Terreil) 146. — Anwendungen dess. (Künzel) 809.
Nickelerze, Vork. in Neu-Caledonien 640.
Nickelsalze, Darst. aus käuflichem Nickel (Terreil) 34.
Nicotin (Beckett u. Wright) 613.
Niobverbindungen (Santesson) 581. (Joly) 611.
Nitranilide, Verhalten ders. gegen Wasserstoff (Hübner u. Rudolph) 407.
Nitrile, normale, wichtigste Reactionen ders. (Schiff) 51.
Nitritbildung durch Bakterien (Meusel) 678.
Nitroäthan (Geuther) 98. — Zersetzung dess. (Meyer) 147.
Nitroalizarin (Perkin) 564.
Nitroamidosulphobenzolsäure (Goslich) 309.
Nitrobenzoësäure (Widemann) 357. (Griess) 358. (Fittica) 357. 486. (Salkowski) 469.
Nitrobenzol, Verh. dess. gegen Chlor (Laubenheimer) 133. — Unters. dess. vom toxikolog. u. analyt. Gesichtsp. aus (Jaquemin) 424. — Oxydation dess. (Hassenpflug) 469.
Nitrobenzolsulphosäure (Meyer) 661.
Nitrobenztoluidine (Kelbe) 564.
Nitrobenzylselencyanat (Jackson) 276.
Nitrobromdisulphobenzolsäure (Limpricht u. v. Homeyer) 276.
Nitrobromsulphobenzolsäure (Goslich) 309.
Nitrodisulphophenolsäure (Limpricht u. v. Homeyer) 276.
Nitroform, Darst. (Meyer) 67. — Reduction dess. (Meyer u. Locher) 212.
Nitrographitoinsäure (Schützenberger u. Bourgeois) 388.
Nitrolsäuren, Entstehung ders. aus Nitrokörpern (Tscherniak) 450.
Nitronaphtol (Liebermann) 488.
Nitrophenylsuccinimid (Taylor) 725.
Nitrosalicylsäuren (Hübner) 723.
Nitrosoamarin (Borodin) 599.
Nitrosobenzol (Baeyer) 101.
Nitrosodiäthylanilin (Kopp) 437.
Nitrosodimethylamin, Einw. aromat. Monamine auf dass. (Kimich) 662.
Nitrosodimethylanilin (Schraube) 436.
Nitrosoindol, salpeters. (Nencki) 485.
Nitrosonaphtalin (Baeyer) 101. 436.
Nitrosonaphtol (Fuchs) 437. 660.
Nitrosonaphtol-Benzoyläther (Fuchs) 660.
Nitrosonaphtoldibromid (Fuchs) 660.
Nitrosophenol (Jaeger) 563. (ter Meer) 437. — Einw. aromat. Monamine auf dass. (Kimich) 662.
Nitrosoterpen, krystallograph. Eigenschaften dess. (Maskelyne) 611.
Nitrosubstitutionsproducte, aromatische (Baeyer) 436.
Nitrosulphobenzolsäuren (Limpricht) 325. 469.
Nitrosulphotoluolsäure (Pagel) 356.
Nitrotoluol (Mills) 612. — Verh. dess. im thierischen Organismus (Jaffé) 54.
Nitroverbindungen (Tscherniak) 450. — die, der Fettreihe (Meyer) 499.
Nonylwasserstoff (Cahours u. Demarçay) 483.
Normalspectrum, Wärmevertheilung in dems. (Lundquist) 481.
Nussbaumbeize für helle Hölzer (Viedt) 624.
Octylactinsäure (Erlenmeyer u. Sigel) 466.
Octylalkohol, secundärer, Derivate dess. (Jahn) 514.
Octylen (Jahn) 514.
Octylphenylsulphoharnstoff (Jahn) 514.
Octylsenföl (Jahn) 514.
Octylthiosinnamin (Jahn) 514.
Octylwasserstoff (Cahours u. Demarçay) 483.
Ocular, neues (Krüss) 113.
Oel, Rückstände von der Bereitung dess. (Sestini u. del Torre) 233.
Oele, ätherische, Oxydation ders. (Kingzett) 152. — quantit. Best. ders. (Osse) 600. — fette, Best. des Säuregehaltes in dens. (Burstyn) 665.
Oellampe, Anwendung statt der Magnesiumlampe für photogr. Zwecke (van Tenac) 287.
Oenanthyliden, Darst. aus Oenanthylaldehyd (Bruylants) 389.

Oenanthylsäure, Derivate ders. (Helms) 690.
Oleandrin (Bettelli) 708.
Olivenöl, Prüfung dess. (Kopp) 751.
Opium, Californisches 575.
Orcin, Best. dess. (Reymann) 455.
Organische Körper, Schmelztemperatur ders. (Wolff) 433.
Organische Säuren, Einw. ders. auf natürliche Alkaloide (Wright u. Beckett) 86. — Bedeutung ders. in den Pflanzen (Meyer) 787.
Organische Verbindungen, stickstoffhaltige, Oxydation ders. (Wallach u. Claisen) 723.
Orgelpfeifen, Theorie ders. (Schneebeli) 1.
Orleansgelb auf Baumwolle (Kielmeyer) 456.
Oroselon (Heut) 261.
Orthoamidophenetol (Groll) 598.
Orthoamidosulphobenzolsäure (Limpricht) 677.
Orthobrombenzoësäure (Zincke) 4.
Orthochlorsulphobenzolsäure (Limpricht) 677.
Orthojodphenol (Nölting u. Wrzesinski) 486.
Orthonitrobenzylbromid (Wachendorff) 690.
Orthonitrobenzylchlorid (Wachendorff) 690.
Orthonitrosalicylsäure, Darst. (Hübner) 723.
Orthopropylacetylen (Bruylants) 340.
Orthosulphobenzoësäure, Darst. (Remsen) 563.
Orthotoluidinsulphosäure u. Salze (Pagel) 355.
Oxalis acetosella (Mercadante) 678.
Oxalsäure, Verbrennungswärme ders. (Berthelot) 577. — Einw. ders. auf Diphenylamin (Willm u. Girard) 613.
Oxamethan, Einw. von Acetyl- u. Benzoylchlorid auf dass. (Kretzschmar) 178. 179.
Oxyanthrachinon (Claus und Willgerodt) 392. (Willgerodt) 744. — Umwandlung ders. in einander (Liebermann u. Fischer) 598.
Oxyazobenzoltoluol (Kimich) 662.
α-Oxybuttersäure, Oxydation ders. (Popoff) 406.
Oxycitraconsäure (Morawski) 436. 739.
Oxycitronensäure (Pawolleck) 773.
Oxynaphtylen (Dianin) 214.
Oxyneurin, neue Synthese dess. (Griess) 787.
Oxyönanthylamid (Helms) 690.
Oxyönanthylsäure (Helms) 690.
Oxyönanthylsäuremethyläther (Helms) 690.
Oxypeucedanin (Heut) 261.
Oxypyroweinsäure (Petrieff u. Eghis) 227.
Oxysäuren, die, der Fettreihe, Oxydation ders. (Markownikoff) 406.
Oxyuvitinsäure (Oppenheim u. Pfaff) 662.
α-Oxyvaleriansäure (Flawitzky) 227.
Oxyxylolchinon (Fittig u. Siepermann) 179.
Ozon, oxydirende Wirkung dess. auf Ammoniak (Carius) 2. — Entfärbungsvermögen dess. (Boillot) 418. — Wirkung dess. auf das Blut (Dogiel) 565. — Einw. dess. auf Kohlenoxyd (Remsen u. Southworth) 785. — Gehalt der Luft an — u. Bildung dess. durch äther. Oele (Bellucci) 625.
Ozonwasser-Schwindel (Böttger) 86.
Palladium, mit Wasserstoff gesättigtes, Aufbewahrung dess. (Böttger) 643.
Pankreaspeptone, Charakteristik ders. (Kistiakowsky) 408.
Pankreasverdauung (Nencki) 54. — dabei auftretende Gase (Kunkel) 262.
Pappelholz, Constitution dess. (Bente) 392.
Pappelöl, ätherisches (Piccard) 4.
Papier, Fabrication dess. mittels Gombo (Landrin) 72. — haltbares gesilbertes (Laborde) 495. — wasserdichtes 623.
Papierfabrication (Girard) 283.
Parabansäure, Synthese ders. (Grimaux) 19.
Parabansäurehydrat (Tollens) 152.
Parabromanilin, Zersetzungen dess. (Fittig u. Büchner) 292.
Parabrombenzoëšäure (Weith u. Landolt) 484.
Parabromnitrobenzol, Reduction dess. (Fittig) 179.
Parachloraldehyd (Jacobsen) 149.
Parachlorbenzoësäure, Verbindungen derselben (Emmerling) 563.
Paradigitogenin (Schmiedeberg) 262.
Paraffine, die, des pensylvan. Petroleums (Morgan) 115. 420. 482.
Parajodbenzoësäure (Hübner u. Glassner) 469.
Parajodphenol (Nölting u. Wrzesinski) 486.
Parajodsulphitoluole (Hübner u. Glassner) 468.
Parakresol, Sdp. dess. (Schiff) 706.
Paramidoorthosulphotoluolsäure, Nitrodiazoverbindung ders. (Pagel) 355.
Paramidosulphobenzolsäure (Limpricht u. Lens) 676.
Paramorin (Benedikt) 451.
Paranitrosalicylsäure u. Abkömmlinge (Hübner; Wattenberg) 723.
Paraoxybenzoësäure, chemisch reine (Kolbe u. Ost) 168. — Verh. ders. gegen schmelzende Alkalien (Ost) 488.
Pararabin, ein neues Kohlehydrat (Reichardt u. Kayser) 517.
Parasulphobenzoësäuren, Darst. (Remsen) 563. 822.
Paratolunitril (Paterno u. Spica) 341.
Paratoluylsäure, Bildung ders. aus Paratoluolsulphosäure (Remsen) 787.
Paratolylamin (Paterno u. Spica) 341.
Pectose (Giraud) 278.
Pentachlorbutylen (Lieben u. Loidl) 659.
Pentamethyläthol (Buttlerow) 194. 484.
Pepsin, chem. Werthbestimmung dess. (Rennard) 87. — Best. dess. (Grützner) 824.
Peptone (Plosz) 518. — neue Reaction für dies. (Adamkiewicz) 201. — chem. Zusammensetzung u. physiol. Bedeutung ders. (Maly) 393.
Perchloräthan (Krafft u. Merz) 676. 757.
Perchloräthylen, Darst. u. Eigensch. desselben (Bourgoin) 421.
Perchloräthylenbromid, Isomerie dess. mit dem Chlorobromäthylenchlorid (Bourgoin) 596.
Perchlorbenzol (Krafft u. Merz) 676.
Perchlormethan (Krafft u. Merz) 676. 757.
Perchlorpropan (Krafft u. Merz) 758.
Pergament, künstliches (Kugler) 831.
Pergamentpapier, Verhalten dess. zu Anilinfarbstoffen (Böttger) 866.
Persulphocyan, Umwandlung desselben (Ponomareff) 21.
Persulphocyansäure (Clermont u. Ponomareff) 582.
Petrolbenzin, Unterscheidung dess. von Steinkohlenbenzin (Hager) 314.
Petroleum, Gewinnung dess. in Galizien (Win-

dakiewicz) 16. 832. — Production in Russland 224. — Werth dess. als Ersatzmittel f. Cannelkohle bei der Gasfabrication (Wagner) 575. 605. — Fluorescenzverhältnisse gewisser Kohlenwasserstoffverbindungen in den Destillaten ders. (Morton) 642. — brennendes, Löschen dess. durch Chloroform 78. — Bestandtheile des pensylvanischen (Morgan, Schorlemmer) 115. — Einfuhr dess. nach Oesterreich-Ungarn (Windakiewicz) 23.
Petroleumgruben, die, in Galizien (Fauck) 7.
Peucedanin (Heut) 260.
Pfefferminzöl, Verfälschung dess. mit Ricinusöl u. Weingeist (Shuttleworth) 288. — neue Reaction dess. (Roucher) 526.
Pflanzen, Ausscheidung von Wasserdampf bei dens. (Edler) 760.
Pflanzenprotagon (Scheibler) 165.
Pflanzenschleim (Kirchner und Tollens) 152. 319.
Phänomen, optisches (Devic) 721.
Phenanthren, Umwandlung dess. in Phenanthrentetrahydrür (Graebe) 660.
Phenanthrenchinon, Reaction dess. (Laubenheimer) 228.
Phenol, Nitroverbindungen dess. (Fittig u. Bantlin) 180. — Verb. dess. gegen salpetrige Säure (Weselsky) 163. — Verb. gegen unterchlorige. Natron (Engel) 247. — Zersetzung dess. durch chlorsaures Kalium u. Salzsäure (Schreder) 550.
Phenole, substituirte (Petersen) 308.
Phenolphosphenylsäure (Michaelis u. Kammerer) 660. 759.
Phenolreihe, isomere Verbindungen derselben (Armstrong) 422. 612.
Phenolsulphosäuren (Schrader) 502.
Phenolum absolutum 328.
Phenylacediamin (Bernthsen) 774.
Phenylacetamid (Bernthsen) 470.
Phenyläthylamin (Bernthsen) 469.
Phenylarsenchlorid (Michaelis) 774.
Phenylchloräthylalkohol (Heyne) 228.
Phenylenharnstoff (Warder) 708.
Phenylglykokollamid (Meyer) 725.
Phenylglykokollanilid (Meyer) 725.
Phenylglykokollmethyläther (Meyer) 725.
Phenylglykokolltoluidid (Meyer) 725.
Phenylhydrazin (Fischer) 661.
Phenylisobutan, Synthese dess. (Köhler u. Aronheim) 406.
Phenyloxaminsäureäthyläther, Verh. gegen Phosphorsuperchlorid (Klinger) 260.
Phenyloxycrotonsäure (Matsmoto) 707.
Phenylphosphine, substituirte (Michaelis und Ananoff) 373.
Phenylphosphoroxychlorid (Jacobsen) 660.
Phenylphosphorsäure (Jacobsen) 660.
Phenylpropylglykolsäure (Raab) 707.
Phenylreihe, Diazoverbindungen derselben (Weselsky) 152.
Phenylsenföl, gechlortes (Beilstein u. Kurbatow) 4.
Phenylsuccinimid (Taylor) 725.
Phenylsulphacetsäuren (Claëssen) 275. 515.
Phlorein (Benedikt) 663.
Phloretinsäure, Constitution und Abkömmlinge ders. (Körner u. Corbetta) 69.
Phloridzein (Benedikt) 664.
Phloroglucin, Derivate dess. (Weselsky) 613.
Phlorol (Tiemann u. Mendelsohn) 692.
Phlorrhizin, Verh. dess. gegen Chlorkalklösung (Wellkome) 263.
Phoretinsäure, Abkömmlinge ders. (Körner u. Corbetta) 421.
Phoron, Einw. von Jodwasserstoffsäure auf dass. (Kasanzeff) 340. — Natur u. Constitution dess. (Blanshard) 423.
Phosphaminsäure (Wallach u. Heymer) 726.
Phosphanilsäurediphenyläther (Wallach u. Heymer) 726.
Phosphatdüngerfabrik in Graz (Schwarz) 233.
Phosphenylige Säure (Michaelis u. Ananoff) 68.
Phosphenylsäure, substituirte Derivate ders. (Michaelis u. Benzinger) 407. 759. — Phenoläther ders. (Michaelis u. Kammerer) 759.
Phosphenylsäurephenyläther (Michaelis u. Kammerer) 660.
Phosphenyltetrachlorid (Michaelis u. Kammerer) 660. 759.
Phosphidosäuren, ganz substituirte, Constitution ders. (Brühl) 407.
Phosphidoverbindungen, Constitution derselben (Brühl) 484.
Phosphor, aromatische Verbindungen desselben (Michaelis u. Ananoff) 68. — Ausdehnung dess. (Pisati u. de Franchis) 81. — neue allotropische Modification derselben (Hourton und Tompson) 114. — Ausmittelung dess. in gerichtlichen Fällen (Buchner) 535. — spectralanal. Bestandtheile dess. im Eisen (Alleyne) 664.
Phosphorbronze 31.
Phosphorchlorür, Einw. dess. auf Toluol (Michaelis u. Lange) 406. — Einwirkung dess. auf Quecksilberdiphenyl (Michaelis u. Graeff) 598.
Phosphorige Säure, Constitution ders. (Michaelis u. Ananoff) 68. (Zimmermann) 132. (Michaelis) 403. — Best. ders. (Kraut) 553.
Phosphorigsäureäthylester, Constitution dess. (Zimmermann) 132.
Phosphorkupfer, Darst. (Schwarz) 727.
Phosphorpentachlorid, Einw. dess. auf Amide einbasischer Säuren (Wallach u. Hoffmann) 260. — Einw. dess. auf Amide d. Sulphosäuren (Wallach u. Huth) 260. — Einw. dess. auf Säureamide (Wallach) 260. — Einw. dess. auf Acetophenon (Engler) 324.
Phosphorpentoxyd, Einwirkung dess. auf Allylalkohol (Urban) 659.
Phosphorsäure, Darst. (Wagner) 714. — phenylirte (Wallach u. Heymer) 725. — volumetr. Best. ders. (Macagno) 231. (Benoit) 424.
Phosphorverbindungen, aromatische (Michaelis u. Graeff) 598. (Michaelis) 659.
Phosphorwasserstoffgas, selbstentzündliches, Bereitung (Theegarten) 258. — Wirkung dess. auf substituirte Essigsäurechloride (Steiner) 690.
Photographien, eingebrannte (Liébert) 127.
Photometer, elektrisches (Siemens) 545.

Phylloxera, Mittel gegen dies. (Zöller u. Grete) 519.
Physostigmin, Wirkung dess. auf Pupille u. Herz (Harnack) 22.
Pikrinsäure, Vergiftung durch dies. (Aë) 216. — als Reagens auf Eiweiss im Harn (Galippe) 232. — vortheilhafte Gewinnung ders. (Wittstein) 560.
Pilze, zuckerartige Substanz ders. (Müntz) 53. — Lebensfunctionen ders. (Müntz) 118.
Pinakoline, neue (Wichnegradsky) 406. 627.
Pisum sativum, chem. Vorgänge bei der Keimung dess. (Kellner) 276.
Platin, legirtes, Löslichkeit dess. in Salpetersäure (Winkler) 162. — Legirung dess. mit Eisen (Deville) 243. — Cyanverbindungen dess. (Holst) 274. — magnetisches, künstliche Nachbildung dess. (Daubrée) 230. — Zusammenvorkommen dess. mit peridotischen Gesteinen (Daubrée) 230. — Einw. dess. auf die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe (Coquillion) 422. — Gewinnung dess. auf nassem Wege (Wagner) 713.
Platinfarbe (Heyl) 710.
Platin-Zinn-Sauerstoff-Verbindung (Delachanal u. Mermet) 625.
Polarisation, Elektrometer zur Bestimmung ders. (Fuchs) 757.
Polarisationsapparat, neuer (Mach) 689. — mit rotirendem Zerleger (Mach) 737.
Polarisationsstrom, zeitlicher Verlauf desselben (Bernstein) 561. — elektrodynamische Wirkung dess. (Schiller u. Colley) 561.
Portlandcäment, Veränderung dess. durch Lagern (Erdmenger) 361.
Portwein, Verfälschung dess. (Shuttleworth) 512.
Porcellan, Galvanisirungen auf solches (Weisskopf) 431.
Porcellanfabrication, Fortschritte in ders. (Salvetat) 168.
Pottasche, Handelsbericht (Gehe u. Co.) 110. — Gew. ders. aus den Mineralsubstanzen des Rübensaftes (Peligot) 168. — chem. Analyse ders. (Wittstein) 568.
Pottascheindustrie, Fortschritte in ders. (Grüneberg) 809.
Propargylen (Pinner) 562.
Propargylverbindungen (Henry) 340.
Propioncumarin (Perkin) 35.
Propylen, directe Vereinigung dess. mit Jodwasserstoff (Berthelot) 581.
Propylenmonochlorhydrin (Henry) 51.
Propylmethylketon (Grabowski) 805.
Protamin, Bestandth. d. Lachssperma (Piccard) 53.
Proteïnkörper (Schützenberger) 102. 534.
Protokatechusäure, Einw. von Brom auf dies. (Stenhouse) 52.
Pseudocurarin (Bettelli) 708.
Pseudomorphosen von der Gestalt des Orthoklas (Phillips) 552. 630.
Pseudonitrole (Meyer u. Locher) 2. 3.
Pseudopropylalkohol, Darst. dess. (Flawitzky) 50. 178.
Pseudopropylrhodanür (Gerlich) 643.
Pterocarpin, krystall. Stoff aus dem Sandelholze (Cazeneuve) 229.
Puccinia Malvacearum Mtge. (Kellermann) 294.
Puddeln, mechanisches 752. — Fortschritte dess. (Dürre) 614. — praktische Bemerkungen über dass. (Wolters) 749. — mit natürlichem Gase 640.
Puddelofen, Pernot's rotirender (Henry) 71.
Puddelöfen, neue (Riley u. Henley) 121.
Puddelprocess (Kollmann) 104. 474.
Puddlingseisen, gegossenes, Erzeugung dess. (v. Ehrenwerth) 743.
Purpurinfarben, Unterscheidung ders. von Alizarinfarben auf Baumwolle (Witz) 784.
Purpurfarbstoffe, vom Cyan derivirende (Bong) 242.
Purpurin (Baeyer u. Caro) 197.
Purpurinamid (Liebermann u. Troschke) 308.
Pyren, Fluorescenz dess. (Morton) 161.
Pyrogallol, Verh. dess. gegen Chlor (Stenhouse u. Groves) 548. 644.
Pyrogallussäure, Verh. ders. zu Kreatin (Engel) 247.
Pyrogentisinsäure, Identität ders. mit dem Hydrochinon (Hlasiwetz) 502.
Pyrometer (Schwarz) 801. — elektrisches (Siemens) 642.
Pyvuril (Grimaux) 19.
Pyvurinsäure, Ureïde ders. (Grimaux) 490.
Quars, Krystallverwachsungen dess. auf Kalkspath (Frenzel u. vom Rath) 230. 505. — Drehungsvermögen dess. (v. Lang) 306.
Quarzsand, Wirkung dess. auf die Thone beim Brennprocess (Aron) 456. 568.
Quecksilber, Ausdehnung dess. (Wüllner) 17. — californisches (Ernst) 312. — Substitution dess. für Wasserstoff im Kreatin (Engel) 372. — thermochem. Unters. über dass. (Thomsen) 434. — Hydrometallurgie dess. (Wagner) 711. — Handelsbericht (Gehe u. Co.) 109. 462.
Quecksilberdampf, Wärmecapacität dess. (Naumann) 689.
Quecksilberdiphenyl, Verhalten desselben gegen Phosphorchlorür (Michaelis u. Graeff) 598.
Quecksilbergas, spec. Wärme dess. (Kundt und Warburg) 577.
Quecksilbermercaptid, Derivate dess. (Jackson u. Oppenheim) 676.
Quecksilberoxyd, Verh. von Jod geg. dass. (Lippmann) 83. — Einw. auf Metamidobenzoëšäure (Benedikt) 341. — Elementaranalyse mittels dess. (Mitscherlich) 600.
Quecksilbersalze, photogr. Eigenschaften ders. (Schnauss) 185.
Quecksilberventil, selbstthätiges (Gawalovski) 113.
Quellwässer, chem. Unters. ders. (Brigel) 665.
Quercit (Homann) 662.
Radicale, condensirte (Phillips) 146.
Ratanhin (Kreitmair) 278.
Rauchgase, Unters. ders. (Aron) 600. (Orsat) 666.
Reagens, neues, bei der Amalgamation (Tunbridge) 56. — Nessler'sches, Darst. (Engel) 246.
Regenerativ-Gasfeuerungs-System (Kleinwächter) 295.
Regenerativ-Schweissofen (Wittenström) 795.
Reichardtit, ein neues Mineral (Krause) 119.

Reiseskizzen aus den Ver. Staaten von Nordam. (Hartmann) 56. 104. 121. 344.
Resorcinderivate, gefärbte (Wagner) 825.
Reten (Schmidt) 453. (Ekstrand) 628.
Retortenkohle, Anwendung ders. bei der Destillation der Schwefelsäure (Raoult) 18.
Retouchirfirniss für Negative (van Monckhofen) 461. — für Photographen 768.
Rhabarber, Verfälschung dess. (Howie) 199.
Rhodanallyl (Gerlich) 581.
Rhodanphenyl (Billeter) 101.
Röhre, neue elektrische (Holtz) 673. — spectroelektrische (Delachanal u. Mermet) 715.
Röstofen, Brückner's rotirender (Locke) 70. — Gerstenhöfer's (Bode) 366.
Rohanthracen, Unters. dess. auf seinen Anthracengehalt (Davis) 239. — Analysen (Davis) 422.
Roheisen, mangan- und phosphorreiches, Darst. (Le Chatellier) 190. — manganhaltige (Troost u. Hautefeuille) 386. — Production der Ver. Staaten Nordam. (Ehrenwerth) 240. — Best. von Schwefel in dems. (Brown) 262. — Reinigung dess. (Warner) 344. — weisses, Kohlenstoffgehalt dess. (Schützenberger u. Bourgeois) 387.
Rohrzucker, Verh. dess. unter dem Einfluss des Lichtes (Kreusler) 152. — Verh. seiner Lösung zu polarisirtem Lichte (Hesse) 225. — Best. dess. (Nicol) 536.
Rotationskraft, Symbol für dies. (Hesse) 369.
Rothholz, als Indicator bei maassanalyt. Operationen (Stolba) 394.
Rubidium, Salze u. Reactionen dess. (Godeffroy) 146.
Rückblick, chemischer, auf das J. 1874 (Kolbe) 257.
Rufigallussäure (Klobukowski u. Nölting) 486. 583. (Schiff) 663.
Ruthenium (Deville u. Debray) 420. — Sauerstoffverbindungen dess. (Deville und Debray) 258.
Rutyliden (Bruylants) 340.
Säure, schwache, Wirkung einer solchen auf das Salz einer stärkeren (Hübner u. Wiesinger) 322. (Pfaundler; Hübner) 465. 466. — Theilung einer — zwischen mehreren Basen in Lösungen (Berthelot) 521.
Säuren, Auflösung ders. (Berthelot) 418. — Einfluss ders. auf das Leberferment (Ebstein und Müller) 518. — Umwandlung von — der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ in solche der Reihe $C_nH_2O_2$ (Goldschmiedt) 563. — freie, Abscheidung ders. aus dem alkalisch reagirenden Blute (Ralfe) 229. — organische, Einw. ders. u. deren Anhydride auf natürl. Alkaloide (Beckett und Wright) 422. 549. — fette, reciproke Verdrängung derselben (Lescoeur) 213. — fette, thermochem Unters. über dies. (Berthelot) 267. — fette, Stabilität ihrer Salze bei Gegenwart von Wasser u. reciproke Verdrängung dieser Säuren (Berthelot) 297. — fette, Trennung ders. vom gewöhnl. Harze (Barfoed) 314. — fette, Zersetzung der Bromüre ders. durch Wasser (Louguinine) 362. — aromatische, Synthese ders. (Weith u. Landolt)) 484.
Säureanhydride, Einw. ders. auf Guanidin (Mc. Creath) 69. 341.
Safran, Verfälschung dess. (Müller) 56.
Salicylsäure (Rozsnyay) 280. — Wirkungen ders. (Kolbe) 169. (Feser und Friedberger) 790. — gährungshemmende Wirkung ders. (Neubauer) 154. 504. (v. Meyer u. Kolbe) 537. — antiseptische Wirkung ders. (Knop) 6. (Müller) 105. (Buss) 311. (Salkowski) 664. — antifebrile Wirkung ders. (Fürbringer) 311. — Verwendung ders. in der Technik u. Medicin 302. — Wirkung ders. als Medicament bei Wunden etc. (Wagner) 375. — Wirkung ders. als Arzneimittel (Fontheim) 375. — therapeutisch wichtige Eigenschaften (Feser u. Friedberger) 375. — Anwendung in der Veterinärpraxis (Zürn) 376. — Verhalten ders. im Organismus (Piccard) 518. — Anwendung ders. in der analyt. Chemie (Mohr) 313. — Verwendung ders. beim Titriren (Weiske) 599. — Anwendung ders. in der Kellerwirthschaft (Weidenbusch) 296. — Verh. bei der Keimung (Vogel) 311. — chem.-technologische Anwendung ders. (Wagner) 544. — Verbindungsform ders. im Blute (Feser u. Friedberger) 359. — Verh. ders. gegen schmelzende Alkalien (Ost) 438. — Zersetzung ders. durch chlors. Kalium und Salzsäure (Schreder) 550. — Einw. von Reductionsmitteln auf die Nitranilide ders. (Bell) 548. — schneeweisse, Darst. (Rautert) 391. — Chininsalze (Jobst) 439. — Handelsber. über dies. (Gehe u. Co) 494.
Salicylsaure Salze 829.
Salmiak, Constitution dess. (Meyer u. Lecco) 67. 212.
Salpeter, Rolle des Eisenoxyds bei der Bildung dess. (Pesci) 211.
Salpetersäure, Dissociation ders. (Braham und Gatehouse) 34. 419. — Elektrisches Leitungsvermögen ders. (Kohlrausch u. Grotian) 145. — rauchende, Einw. ders. auf Dichlorallylen (Pinner) 581. — Einw. derselben auf Kupfer, Quecksilber u. andere Metalle bei Gegenwart von Nitraten (Ackworth) 562. — Nachweis ders. im Wasser (Kämmerer) 360. (Gramp) 361. (Hoffmann) 439. — Einw. ders. auf das normale Butylsulphid (Grabowsky) 151. — Prüfung ders. auf Jod (Hilger) 454.
Salpetrige Säure, Einw. ders. auf Phenol (Weselsky) 163. — Nachweis ders. (Gratama) 294. — Nachweis ders. im Wasser (Kämmerer) 360. (Plugge) 519.
Salylsäure, chem. Natur ders. (Kolbe) 627.
Salze, Zersetzung ders. durch. Wasser (Ditte) 18. — basische, Constitutionsverhältnisse ders. (Bertels) 144. — chlorsaure, Elimination ders. aus dem Organismus (Rabuteau) 452. — kohlensaure, Gefäss zum Auflösen ders. in Säuren, (Gawalovski) 513. — wasserhaltige, Dissociation ders. (Wiedemann) 113. (Precht u. Kraut) 770.
Salzproduction in Preussen im J. 1874 606. 607.
Salzsäure, Einw. ders. auf Blei-Antimon-Legirungen (v. d. Planitz) 50. — trockene, Einw. auf Valeraldehyd (Bruylants) 340. — Prüfung ders. auf schwefl. u. arsenige Säure (Hilger) 453.

Salzsäurereaction bei der Prüfung des Arrow-Root (Schaer) 600.
Sandblasindustrie 560.
Sandblasverfahren, amerikanisches 704.
Santonin, Verhalten dess. gegen Acetylchlorür (Sestini) 645.
Santoninsäure, Verh. ders. gegen Acetylchlorür (Sestini) 645.
Sandstein, Härten dess. durch Imprägniren mit kiesels. Thonerde (Lewin) 108.
Saponin (Christophsohn) 472.
Sarkin, Bestandth. des Lachssperma (Piccard) 53.
Sarkosin, Verh. dess. im Organismus (Baumann u. v. Mering; Salkowski) 505.
Sauerbrunnen, Poschitzer, Analyse dess. (Kachler) 452.
Sauerstoff, elektrolytischer, Einw. dess. auf Alkohol (Renard) 115. — elektrolytischer, Einw. dess. auf Glycerin (Renard) 611. — Einw. dess. auf Methylalkohol (Renard) 132. — Verdrängung dess. durch Chlor (Hofmann) 402. — Wirkung dess. auf Steinkohle u. Paraffin (Jazukowitsch) 466. — Einfl. der Nahrung auf den Verbrauch dess. (Speck) 181. — Absorption dess. durch Blut unter versch. barom. Druck (Bert) 262. — Abscheidung dess. aus Pflanzentheilen bei Abwesenheit von Kohlensäure (Meyer) 678. — freier, Reagentien auf dens. (Brefeld) 359. — Best. des freien — im Harn (Freire) 695.
Sauerstoff-Zinn-Platin-Verbindung (Delachanal u. Mermet) 625.
Scammonium (Hess) 279.
Schallbildung, Theorie ders. (Stern) 721.
Schallgeschwindigkeit, die, des Wassers in Röhren (Dvorák) 161.
Scheeren, Einfl. dess. bei Schafen auf die Verdaulichkeit des Futters und Stickstoffumsatz (Weiske, Schrodt, Pott u. Kellner) 709. 761.
Schellacklösung, weingeistige, Klären derselben (Peltz) 96.
Schiefer, bituminöser, Vork. dess. in Galizien (Windakiewicz) 495. — bituminöse, Einw. von Druck u. Kälte auf die Gase ders. (Colemann) 553.
Schlackenwolle (Meidinger) 464. — Benutzung ders. zum Einhüllen der Dampfrohrleitungen (Lürmann) 640.
Schlämmwässer, Klärung ders. (Laufer) 295.
Schleime (Giraud) 278.
Schleimgährung (Baudrimont) 533.
Schmelzpunkt, Best. dess. (Piccard) 481.
Schmelztemperatur organischer Körper (Wolff) 483.
Schmiedeeisen, Textur dess. (Janoyer) 168. — Verbesserungen in der Darst. dess. (Hupfeld) 702.
Schmierseife, Fabrication ders. (Engelhardt) 558.
Schnee, Staubkörperchen u. Salze dess. (Tissandier) 119.
Schraufit (v. Schröckinger) 645.
Schreibtinten, schwarze (Viedt) 536. 568.
Schwefel, neue Salze dess. (Schneider) 371. — rhombischer (vom Rath) 505. — Einw. dess. auf Wasser und kohlens. Kalk (Brugnatelli u. Pelloccio) 83. — Flamme dess. (Riche und Bardy) 130. — Einw. dess. auf Dibenzyl (Radziszewski) 501. — Oxydation dess. zu Schwefelsäure durch den atmosph. Sauerstoff (Pollacci) 674. — Best. dess. in Roheisen u. Stahl (Brown) 262. — Sauer's Methode zur Best. dess. (Muck) 326. — Best. desselben in Kohlen etc. (Hayes) 488. — Gewinnung und Darst. desselben in Sicilien (vom Rath) 14. — Lagerstätten dess. in Sicilien 447.
Schwefelbrom (Muir) 562.
Schwefelcyanwasserstoffsäure, Bildung durch Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs (Saint-Pierre u. Jeannel) 535.
Schwefelglykoluril (Mulder) 759.
Schwefelharnstoff, Bildung dess. aus Cyanamid (Baumann) 152. — Einw. von Jod auf dens. (Letnii) 501.
Schwefelhydantoin (Mulder) 759.
Schwefelkiesrückstände, Verwerthung ders. auf Eisen (Hofmann) 76.
Schwefelkohlenstoff, Spectrum dess. (Attfield) 145. — Einw. dess. auf rothglühendes Kupfer (Carnelly) 147. — Reaction dess. (Saint-Pierre u. Jeannel) 535. — Best. dess. in den Sulphocarbonaten (Mermet und Delachanal) 599. — Best. dess. in den Sulphocarbonaten des Kaliums u. Natriums (David u. Rommier) 646.
Schwefelkohlenstoff-Industrie, gegenwärtiger Stand ders. (Braun) 810.
Schwefelkohlenstofflampe, Sell'sche, Spectrum ders. (Vogel) 161.
Schwefellager auf Saba 720.
Schwefelmetalle, Stromleitung durch dieselben (Braun) 130.
Schwefelnatrium, Anwendung dess. in der Gerberei (Eitner) 795.
Schwefelquecksilber, rothes (Hausamann) 66.
Schwefelquellen, in den Pyrenäen (Filhol) 184.
Schwefelsalze, neue (Schneider) 114.
Schwefelsäure, Zukunftsbetrachtung für die Fabricanten ders. (Bode) 88. — Fabrication (Büchner) 70. (Hasenclever) 474. 553. (Bode) 680. — Bildung durch Oxydation des Schwefels (Pollacci) 674. — Reinigung ders. von Arsen (Thorn) 710. (Wagner) 722. — Best. ders. in den natürlichen Wässern (Hempel) 326. — Retortenkohle zur Destillation ders. (Raoult) 18. — Verstärkung ders. im Gloverthurm (Bode) 344. — Concentration ders. (Bode) 455. — als Reagens auf Glykoside (Almquist) 55. — Einw. ders. auf Zucker (v. Grote u. Tollens) 151. — Einw. ders. auf Cörulignon u. Hydrocörulignon (Fischer) 198. — Einw. ders. auf Blei (Bauer u. v. Mertens) 211. — Einw. ders. auf Amylen (Osipoff) 388. — Phenoläther ders. (Orlowsky) 259.
Schwefelsäureanhydrid, Gegenwart dess. in den Röstgasen der Pyrite (Scheurer-Kestner) 402. — Bildung dess. aus $SO_3$ u. O (Muck) 754. — Bildung dess. aus schwefliger Säure (Winkler) 755. — Bildung dess. bei Verbrennung von Schwefelkies (Bode) 795.
Schwefelsäurehydrate, Erstarrungstemperaturen ders. (Pfaundler u. Schnegg) 257. 756.
Schwefelsäuredihydrat, latente Schmelzwärme dess. (Hammerl) 530.

Schwefelwasser, das von Bir Kerani (Hessert) 511.
Schwefelwasserstoffapparat (Kern) 409.
Schwefelweinsäure, Darst. ders. (Phipson) 116.
Schweflige Säure, Ueberführung derselben in Schwefelsäureanhydrid (Winkler) 755.
Schweissofen mit Gasfeuerung und Regeneratoren (Wittenström) 410. — Eames' (Wurtz) 795.
Schwimmer, Erdmann'scher (Volhard) 294.
Schwingungen, die, starrer Körper (Rood) 353.
Sehen, binoculares (Emsmann) 754.
Seide, Degummiren ders. 78.
Seifenanalyse, Methode ders. (Moffit; Sienier) 8.
Seifenuntersuchung (Meister) 37.
Selen, krystall., Leitungsfähigkeit dess. (Siemens) 721.
Selenigsaure Salze (Nilson) 274. 403.
Selenine (Jackson) 627.
Selenodiglykolsäure (Schulze u. Ulrich) 467.
Selenschlamm, Verarbeitung dess. (Nilson) 49.
Senegin (Christophsohn) 439.
Senföl, Verh. dess. gegen Kupferpulver (Weith u. Landolt) 69. — Darst. aus Allylalkohol 526. — künstliches (Gerlich) 581.
Senföle (Hofmann) 179.
Septicin (Hager) 184.
Sieden von Flüssigkeiten (Gernez) 257. — Unters. über dass. (Gernez) 720.
Siegburgit, ein neues fossiles Harz (v. Lasaulx) 36.
Silber, Ausscheidung dess. durch Wasserstoff aus Silbersalpeter (Beketoff) 211. — Fällung dess. durch Uranoxydul (Isambert) 420. — Extraction dess. aus kupferhaltigen Eisenerzen (Gibb) 425. — Gewinnung dess. aus den Schmelztiegeln (Javorsky u. Priwoznik) 554.
Silberalaun (Kern) 420. (Church) 595
Silberchlorür (v. Bibra) 449. 581.
Silbererze, Vork. ders. in den Ver. Staaten Nordamerikas (Burthe; Heeren) 7.
Silberflecken, Entfernung ders. von Kleidungsstücken 768.
Silberhaloidsalze, Wirkung des Sonnenspectrums auf dies. (Vogel) 1.
Silberhüttenwesen im Westen der Ver. Staaten (Eilers) 743.
Silber-Kupferlegirungen (Roberts) 405.
Silbernitrat, Einwirkung von Wasserstoff auf dass. (Beketoff) 18. — Einw. dess. auf Kupfersulphür (Heumann) 50. 405.
Silberoxydammoniak, kohlens. (Kern) 595.
Silberproduction, die, auf dem Westabhange des Felsengebirges von 1869—1872 16.
Silberschmelzen in Chicago (Jernegan) 104.
Silbertinten (Viedt) 496.
Silberwaaren, Best. des Feingehaltes derselben (Sire) 344.
Silicium, spec. Wärme dess. (Weber) 337. — Verbindungen dess. mit Eisen u. Mangan (Troost u. Hautefeuille) 609.
Siliciumeisen (Troost u. Hautefeuille) 609.
Sinistrin (Kühnemann) 358.
Smaragdgrün, Gew. dess. (Böttger) 461.
Smilax, Prüfung verschiedener Sorten zur med. Anwendung (Marquis) 343.
Smirgel, Chlorgehalt dess. (Kämmerer) 360.
Soda, Handelsbericht (Gehe u. Co.) 109.
Sodafabrication (Siebel) 88. (Lieber) 168.
Sodaindustrie, Fortschritte derselben in England (Lunge) 88. 168. 201. 233.
Solidblau, alkalisches (Jeanmaire) 168.
Sonnenspectrum, Wirkung dess. auf Silberhaloidsalze (Vogel) 1.
Specifische Wärme, die, der Körper (Spring) 84. — Verhältniss ders. bei constantem Drucke u. constantem Volumen (Müller) 178. — die, von Kohlenstoff, Bor u. Silicium (Weber) 337.
Speckstein, Analyse dess. (Church) 408.
Spectralanalyse, Anwendung ders. bei den Titrirmethoden (Vierordt) 473.
Spectralanalytische Untersuchungen (Bunsen) 561.
Spectralbeobachtungen, photographische (Vogel) 754.
Spectroskop mit einem Prisma (Eaton) 161.
Spectrum, Apparat zum Photographiren dess. (Vogel) 225.
Sphärosiderit, Lagerstätten desselben im Kreise Krim (Mendelejeff u. Inostranzeff) 231.
Spiegeleisen, Anwendung dess. beim Bessemern (Raymond) 480.
Sprengpulver (Brain's) 736.
Spritzflasche, mit constantem Strahle (Bach) 449. — für heisses Wasser (Gawalovski) 513.
Stabeisen, Umwandlung dess. in Stahl (Boussingault) 536.
Stabmagnet, Auffindung der Pole dess. (Müller) 337.
Stärke, Bildung ders. in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs u. des Leins (Boehm) 202. — lösliche, Einw. verschiedener Oxydationsmittel auf dies. (Lieben u. Reichardt) 663.
Stärkefabrication (Gintl) 89.
Stärkemehl (Böhnke-Reich) 452.
Stahl, phosphorhaltiger 400. (Gautier) 138. (Greiner) 568. — directe Darst. dess. aus Erzen (Kupelwieser) 71. (Kazetl) 415. — Verbesserungen in der Darstellung dess. (Hupfeld) 702. — Bereitung dess. nach Uchatius zu Wikmanshytte in Schweden 783. — Definition dess. (Greiner) 710. — Best. von Schwefel in dems. (Brown) 262.
Stahlbronze (v. Uchatius) 23.
Stahlfabrication in Belgien (Frantz) 176.
Stahlmagnete (Holz) 145.
Stahlprüfung 624.
Stassfurt, Industrie daselbst (Krause) 671.
Stearinsäure, Bildung durch Umwandlung der Oelsäure u. Elaïdinsäure (Goldschmidt) 563.
Steinkohle, Fluorescenzverhältnisse gewisser Kohlenwasserstoffverbindungen in den Destillaten ders. (Morton) 642.
Steinkohlenbenzin, Unterscheidung dess. vom Petrolbenzin (Hager) 314.
Steinkohlentheer, Werth dess. zur Gaserzeugung (Wagner) 605.
Steinsalz, Vorkommen dess. bei Peine (Bingmann) 566.
Stickoxyd-Schwefelkohlenstofflicht (Sell) 17.
Stickstoff, Fünfwerthigkeit dess. (Konrad) 76. (Meyer u. Lecco) 213. — Ausscheidung dess. aus den im Körper umgesetzten Eiweissstoffen

(Seegen u. Nowak) 325. — Verbindungen eines fünfwerthigen — u. Phosphors (Brühl) 407. — Einfl. dess. auf die directe Fixation der Anilinfarben (Jacquemin) 544. — geeignetste Form dess. zur Pflanzenernährung (Lehmann) 584. — Bestimmung dess. (Thibault) 553. — Best. dess. in Form von Ammoniak (Schützenberger) 683.
Stiefelwichsen, -lack u. -salben (Viedt) 584.
Stilben, Bildung dess. (Radziszewski) 501. — Darst. (Forst; Lorenz) 805. — Verh. dess. gegen rauchende Salpetersäure (Lorenz u. Blumenthal) 661.
Stoff, gasdichter (Tieftrunk) 584.
Storax, Bestandth. dess. (Miller) 215.
Strahlen, ultraviolette, Experimente über die Sichtbarkeit ders. (Sauer) 705.
Strahlenbündel, schiefer Durchgang ders. durch Linsen (Hermann) 65.
Stromintensität, Gebrauch des Elektrometers zur Best. ders. (Fuchs) 737.
Strontiumformiat, Volumconstitution desselben (Schröder) 226.
Structurformeln im Raume (van't Hoff; Berthelot) 417.
Strychnin, Bildung dess. aus Brucin (Sonnenschein) 215.
Strychninacetonverbindungen (Konrad) 74.
Strychninacetylverbindungen (Konrad) 75.
Strychnossamen, Fett ders. (Meyer) 727.
Stuck, Fabrication dess. (Landrin) 130.
Succidcyanäther (Menschutkin) 822.
Succinimid (Menschutkin) 325.
Sulphatöfen mit Gasheizung (Lunge) 795.
Sulphine (Cahours) 506.
Sulphobuttersäure (Hemilian) 259. — normale, Eigenschaften ders. (Grabowsky) 51.
Sulphobutylsäure, normale (Grabowsky) 151.
Sulphocarbonate (Gélis) 595. — Reagens für dies. (Mermet) 599.
Sulphocyanallyl (Billeter) 390.
Sulphocyannaphthyl (Billeter) 390.
Sulphoharnstoff, neue Verbindungen dess. (Claus u. Hermes) 152.
Sulphosäuren, aromatische (Nölting) 469.
Sulphoverbindungen, organische (Billeter) 499.
Sulphüre, alkalische, in Mineralwässern (Pollacci) 360.
Sulphürchlorid, Darstellung dess. (Behrend) 659.
Sulphurylhydroxylchlorid, Einw. dess. auf Alkohole (Orlowsky) 259.
Sumpfgasfäulniss (Popoff) 470.
Superphosphate, Zurückgehen derselben (Millot) 211. — Apparat zur continuirlichen Darst. ders. (Thibault) 410. — fabrikmässige Darst. ders. (Michelet u. Thibault) 536.
Surrogatbrauerei (Hanamann) 795.
Sylvin, blauer (Krause) 312.
Tabakrauch, Kohlenoxydgehalt dess. (Vohl) 199.
Tagilit (Schuchardt) 36.
Tannenholz, Constitution dess. (Bente) 392.
Tannin, Einw. von Brom auf dasselbe (Stenhouse) 52.
Tantalverbindungen (Joly) 611.
Tapetenfarbe, arsenhaltige, rothe (Reichardt) 439.
Tartronsäure, Entstehungsweise ders. (Sadtler) 831.
Taurin (Engel) 500.
Telegraphenleitungen, submarine (Siemens) 545.
Telegraphie, elektrische, Anwendung der Stimmgabel in ders. (La Cour) 674.
Tellur, quantit. Best. dess. (Kastner) 536.
Tellurblei (Domeyko) 808.
Tellurmineralien (Genth) 7.
Tellursilber (Domeyko) 808.
Temperatur, Einfl. derselben auf die Ausflussgeschwindigkeit von Wasser in Röhren (Meyer) 129. — Veränderlichkeit ders. (Hann) 305. — niedrige, Erzeugung ders. durch Carré'sche Eismaschinen (de Boisbaudran) 401.
Temperaturveränderungen beim Uebergange des elektr. Stromes von einem Metalle zum anderen (Buff) 465.
Tereben, atomistische Structur der Moleküle dess. (Hinrichs) 152.
Terebenreihe, isomere Kohlenwasserstoffe ders. (Riban) 690.
Terpenylsäure, neues Oxydationsproduct des Terpentinöles (Fittig u. Hempel) 309.
Terpilen, Synthese dess. (Bouchardat) 532. 599.
Terpin, Oxydationsproducte dess. (Fittig u. Hempel) 179.
Tetrabromäthylenhydrür, Identität der Bromderivate dess. mit denen des Acetylenperbromides (Bourgoin) 259.
Tetracetoconiferin (Tiemann u. Nagai) 693.
Tetracetozuckervanillinsäure (Tiemann u. Nagai) 693.
Tetracetyldicodeïn (Beckett u. Wright) 180.
Tetrachloräthylidenimidchlorphosphoryl (Wallach) 260.
Tetrachlordiphenylamin (Gnehm) 662.
Tetrachlormethyldiphenylamin (Gnehm) 662.
Tetraëdrit (Daubrée) 230.
Tetramethylallen, neuer Kohlenwasserstoff (Henry) 388.
Tetramethylammonium-Eisencyanür (Barth) 739.
β-Tetramethylbenzol (Jannasch) 308.
Tetraphenyläthan (Graebe) 660.
Tetraphenylmelamin (Hofmann) 68. — Constitution dess. (Weith u. Ebert) 598.
Tetrazoxysulphobenzid (Annaheim) 661.
Thallium, Vork. dess. im Carnallit (Hammerbacher) 280. — Verbindungen dess. mit Alkoholradicalen (Hartwig) 324. — thermochem. Untersuchungen über dass. (Thomsen) 578. — Darstellungsweise dess. (Krause) 643.
Thee, Handelsbericht (Gehe u. Co.) 111.
Theein, Best. dess. (Schwarz) 824.
Theepflanzen Indiens (Brown) 550.
Thermen, die euganäischen von St. Helena (Schneider) 7. — die, von Trentschin-Teplitz (Schneider) 7.
Thermochemie, Principien derselben (Berthelot) 193.
Thermochem. Untersuchungen (Thomsen) 337.
(Louguinine) 362.
Thermoelektrische Säule (Clamond) 407.

Thermoelektrische Studien (Budde) 17.
Thermometerscala, tausendtheilige (Williams) 401.
Thiammelin (Ponomareff) 515.
Thioanilid (Smit) 805.
Thioharnstoffe, substituirte, Ueberführung ders. in Guanidine (Forster) 132.
Thone, Plasticität u. Schwindung ders. (Bischof) 201.
Thonerde, kiesels., Anwendung ders. zum Härten der Sandsteine (Lewin) 108. — Trennung der — u. des Eisenoxyds bei Gegenw. von Phosphorsäure (Flight) 646.
Thorium (Cleve) 274.
Thymochinon (Paterno) 324.
Thymol, Verh. dess. gegen Eisenchlorid (Dianin) 214. — Derivate (Paterno) 324. 422. — als antiseptisches u. antifermentatives Mittel (Lewin) 359. (Husemann) 822.
Tinte, unauslöschliche für Chlorbleiche 576.
Titan (Merz) 756. — Verhalten dess. zu Reagentien in phosphorsäurehaltigen Eisenerzen (Bogardus) 37.
Titaneisenkrystalle (de Kokscharow) 184.
Titanoxychlorid (Friedel u. Guérin) 34.
Titansäure, Trennung derselben von Eisenoxyd (Friedel) 281.
Titansäureäther (Demarcay) 117.
Titantetrachlorid, Einw. von wasserfreiem Aether auf dass. (Benson) 227.
Toluidin, Ueberführung dess. in Metatoluylsäure und Isophtalsäure (Weith u. Landolt) 484.
Toluidinsuccinimid (Taylor) 725.
Toluol, Sdp. der Chlorderivate dess. (Hinrichs) 241. — neues Azoderivat dess. (Barsilowsky) 468. — Einw. von Jodwasserstoffsäure auf dass. (Wreden) 502. — Verh. dess. gegen Phosphorchlorür (Michaelis u. Lange) 774. — Chlorirung dess. (Aronheim u. Dietrich) 774.
Toluolsulphosäure (Remsen) 787.
α-Toluylderivate (Colombo u. Spica) 469.
Toluylendiamin, Derivate dess. (Lussy) 276. 470.
Toluylglykokoll (Meyer) 725.
α-Toluylsäure, Derivate ders. (Bernthsen) 469. — eine dem Acediamin entsprechende Base ders. (Bernthsen) 774.
Toluylsuccinimid (Taylor) 725.
Tonbad in conc. Form (Spencer) 461.
Torsion, elastische Nachwirkung bei ders. (Neesen) 129.
Torsionsschwingungen, Dämpfung derselben bei Drähten (Streintz) 17. 641. (Meyer) 321.
Toxiresin (Schmiedeberg) 262.
Traubensäure, Aschengehalt ders. (Vogel) 50.
Traubenzucker, Bestimm. dess. (Champion und Pellet) 119. — Verh. seiner Lösung zu polarisirtem Lichte (Hesse) 225.
Triacetonamin (Heintz) 805.
Triäthylglykokoll (Brühl) 407.
Tribenzhydroxylamine, isomere (Steiner) 806.
Tribromäthylen, festes (Sabanejeff) 626.
Tribromallylen (Pinner) 562.
Tribromanilin, Ueberführung dess. in Tribrombenzol (v. Richter) 786.
Tribrombenzol, Derivate dess. (Jackson) 706.
Tribromsulphobenzolsäure (Limpricht) 676.
Tricalciumphosphat, Löslichkeit dess. (Mercadante) 790.
Tricarballylsäure (Schreder) 549.
Trichloracetimidchloridchlorphosphoryl (Wallach) 260.
Trichlorbuttersäure (Morawski) 500. — aus Citraconsäure (Gottlieb) 581. 739.
Trichlormesityloxyd (Grabowski) 805.
Trichlormilchsäureäther, Reduction dess. (Rudneff) 324.
Trichlortolylphosphinsäure (Michaelis u. Lange) 774.
Trimetaphosphorsäure (Lindborn) 274.
Trimethylamin (Weith) 405.
Trimethylbenzol (Jannasch) 340.
Trimethylcarbinol, Vork. dess. unter den alkohol. Gährungsproducten (Freund) 581. — Verh. dess. gegen Chlor (Lieben u. Loidl) 659.
Trimethylhexaoxydiphenyl (Liebermann) 198.
Trinitroazoxytoluol (Barsilowsky) 468.
Trinitrocellulose, neues Lösungsmittel für dies. (Böttger) 663.
Trinitrophenetol, Darst. dess. (Austen) 470.
Trinitroresorcin (Fitz) 438.
Trinitrotoluol (Mills) 612.
Trinkwasser, als Quelle der Typhusepidemien (v. Pettenkofer) 424. — von Mechernich, Analyse dess. (Meyer) 743.
Triphenylbenzol, Bildung dess. (Heyne) 228. (Engler) 324.
Triphenylen (Berthelot) 100.
Triphenylguanidin, neues (Weith und Schroeder) 275.
Türkischrothfärberei (Jenny) 554. 614. 680. 727. 795. — Prüfung des Olivenöles in ders. (Kopp) 751.
Turmaline, bunte, neues Vork. ders. bei Waldenburg (Gredner) 505.
Tyrosin, Verh. dess. gegen Natronhydrat (Ost) 598.
Uebermangansäure, Verh. ders. zu Anilinschwarz (Witz) 201.
Ultramarin, neues, rein violettes (Lussy) 581.
Urnenharz (Hostmann u. Flückiger) 567.
Undecylwasserstoff (Cahours u. Demarçay) 483.
Universal-Meteorograph (v. Baumhauer) 145.
Unterchlorigsäuredichloracetanilid (Witt) 724.
Unterchlorsäure (Pebal) 449. (Schacherl) 674.
Uranfabrication (Mann) 83.
Ureïde, condensirte (Grimaux) 116.
Urethan, Einw. von Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf dass. (Kretzschmar) 178.
Urocanin (Jaffé) 484.
Urocaninsäure (Jaffé) 484.
Urochloralsäure, neuer Körper des Harns (Musculus u. de Mermé) 393. 505.
Uroxansäure (Mulder) 759.
Usninsäure (Salkowski) 806.
Valeraldehyd, Einw. von trockner Salzsäure auf dens. (Bruylants) 340.
Valeriansäure, Bildung ders. durch Oxydation des Amylens (Berthelot) 123. — Wärmeentw. bei der Bildung ders. (Louguinine) 265. 266.
Valerylen (Bruylants) 339.
Vanadin, Vork. dess. (Hayes) 408.

Vanadinsäure, Salze ders. (Norblad) 388.
Vanadium, Amphidsalze dess. (Norblad) 274.
Vanillin, Gew. dess. als Nebenproduct 510. — quantit. Best. dess. in der Vanille (Tiemann u. Haarmann) 666. — synthetische Bildungsweise dess. (Tiemann) 691.
Vanillinsäure, Darst. (Tiemann) 391. — Synthese ders. (Tiemann u. Reimer) 391.
Vanillylalkohol (Tiemann) 691.
Variationstöne (v. Dvořák) 353.
Ventilation, neue Methode (Tobin) 710.
Ventilbürette (Reischauer) 231. (König) 562.
Verbrennung, Einfl. des Druckes auf dies. (Cailletet) 193.
Verdunstung, Beschleunigung ders. durch Elektricität (Reitlinger) 689.
Vergiftung, durch Pikrinsäure bewirkt (Aë) 216.
Vernickelung (Hesz) 185. (Kayser) 751.
Versilberung messingener u. kupferner Geräthe 208. — nach dem Gewichte auf galvan. Wege (Pfanhauser) 743.
Vesczelyt, Zusammensetzung dess. (Schuchardt) 36.
Vocallehre, Helmholtz'sche (v. Quanten) 241. 337.
Volumconstitution fester Körper (Schröder) 226.
Volumen, specifisches, flüssiger Verbindungen (Thorpe) 241.
Volta'sche Säulen, elektromotor. Kraft ders. (Crova) 17.
Vorlesungsversuch über die Oxydation des Aluminiums 2. — über die Darst. von Jodphosphonium (Bannow) 2. — über die Diffusion der Gase (Müller) 97. — über Darst. krystallisirten Fuchsins (Jegel) 214. — über Bereitung selbstentzündl. Phosphorwasserstoffgases (Theegarten) 258. — über Best. des mechan. Wärmeäquivalentes (Puluj) 290. — über die Farbenveränderung des Zinnobers durch Licht (Böttger) 291. — über Zerlegung von Propargylalkohol mittels Aetzkali (Henry) 340. — über die Verdrängung von Sauerstoff durch Chlor (Hofmann) 402. — über directe Vereinigung von Propylen mit Jodwasserstoff (Berthelot) 581.
Vulcanismus (Tschermak) 743.
Waage, mit Balken von Aluminium (Frerichs) 801.
Waagen, analytische Luftdämpfung für dies. (Arzberger) 769.
Wachs, Unters. dess. (Hager) 272. — Handelsber. üb. dass. (Gehe u. Co.) 494.
Wärme, Einw. ders. auf gewöhnliche Aldehyde (Berthelot) 18. — Einw. ders. auf Jodsilber (Rodwell) 114. — Entw. ders. beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser (Pfaundler) 130. — Entw. ders. bei der Verbindung des Wasserstoffs mit den Metallen (Moutier) 138. — Entw. ders. bei Zersetzung der Chlorüre einiger fetten Säuren (Louguinine) 241. — Entw. ders. bei der Bildung der Kaliumsalze einiger fetten Säuren (Louguinine) 264.
Wärmeableitungsfähigkeit verschiedener Bodenarten (v. Littrow) 129.
Wärmeleitungsvermögen, das, von Flüssigkeiten (Winkelmann) 129.
Wärmeäquivalent, mechanisches, Best. desselben (Puluj) 289. 529. 754.
Wärmeentwickelung beim Mischen von Olivenöl mit conc. Schwefelsäure (Maumené) 802.
Wärmeerscheinungen beim Lösen des salpeters. Ammoniaks in Wasser (Tollinger) 753.
Wärmetheorie, mechanische (Fabian) 737.
Wasser, siedendes destillirtes, gegen Fehling'sche Flüssigkeit (Boivin und Loiseau) 37. — Best. dess. (Voit u. Forster) 792. (Laspeyres) 136. — Best. von Sauerstoff, Stickstoff u. Kohlensäure dess. (Reichardt u. Erhart) 246. — Zersetzung dess. durch Eisen (Troost und Hautefeuille) 322. — Einw. dess. auf Blei (Böttger) 325. — das des k. k. Artilleriearsenals in Wien (Volkmer) 488. — Zersetzung dess. (Gladstone u. Tribe) 562. — quantit. Best. der Abdampfrückstände dess. (Wittstein) 567.
Wasserbäder, Ersatz für dies. (Kämmerer) 49.
Wasserdampf, Temperatur dess. (Pfaundler) 689.
Wassergebläse (Knublauch) 513. — nach dem Jagn'schen Princip (Bach) 449.
Wasserglas, Verwendbarkeit dess. in der Bautechnik (Frühling) 710. 795. — Anwendg. dess. in der Wollwäsche (Grothe) 830.
Wasserluftpumpe (Richards) 33. (Arzberger und Zulkowsky) 353.
Wasserpflanzen, Respiration ders. (Böhm) 438.
Wasserversorgung deutscher Städte (Fischer) 455.
Wasserstoff, Einw. dess. auf Silbernitrat (Beketoff) 16. — Freiwerden dess. aus Schimmel- u. Pilzvegetationen (Selmi) 102. — Verbindung dess. mit den Metallen (Moutier) 138. — Einw. dess. auf Hydroxylamin (Meyer und Locher) 274. — chem. Gleichgewicht zwischen — u. Jod (Lemoine) 321. — Auflösung dess. in den Metallen (Troost u. Hautefeuille) 322. — Nachweis dess. im sog. explosiven Antimon (Böttger) 674.
Wasserstoffeisen (Cailletet) 130.
Wasserstoffsuperoxyd, atmosphärisches (Schöne) 49. — Vork. dess. in Pflanzensäften (Clermont) 518.
Weber'sches Gesetz (Neumann) 561.
Wein, Rückstände von der Bereitung desselben (Sestini u. del Torre) 233. — die in dems. enthaltenen optisch activen Substanzen (Béchamp) 408. — Gummisubstanz dess. (Chancel; Bechamp) 613. — flüchtige Säuren u. Farbstoffe dess. (Ducleaux) 784. — künstlicher, Fabrication dess. 816. — italienische, auf der Wien. Ausstellung (Sestini u. del Torre) 248. — Erkennung der zum Färben dess. benutzten Farbstoffe (Stierlein) 473. — mit Traubenzucker gallisirte (Neubauer) 790.
Weingeist, Verh. dess. gegen Jodmethyl (Busse u. Kraut) 547.
Weinsäure, Aschengehalt ders. (Vogel) 50. — Oxydation ders. durch Silberoxyd (Claus und Wiegand) 581.
Weinschmiererei (Rickler) 138.
Weinstein, Löslichk. dess. in Glycerin (Schulze) 199.
Weinverbesserung (Rickler) 138.
Wennenbergiava aus dem Ries (Frickhinger) 791.

Werkblei, silberhaltiges, Raffiniren dess. (Rozau) 474.
Wicken, Vork. von Leucin in den Keimen ders. (Cossa) 776.
Wickensamen, Vork. eines diastat. u. peptonbildenden Fermentes in denselben (v. Gorup-Besanez) 5.
Winkelmessung (Matern) 161.
Wismuth, Vork. in Mexico (v. Uslar) 252. — basisch salpeters., maassanal. Best. (Benoit) 424
Wismuthlager, von Meymac (Carnot) 184.
Wismuthmineralien (Genth) 7.
Wolfram, Neue Reactionen für dass. (Mallet) 558.
Wolframmetall, Darst. dess. (Jean) 611.
Wolle, Färben ders. mit Methylgrün (Lauth) 795.
Xanthin, Vork. dess. im Harn eines kranken Schafbockes (Weiske) 472.
Xanthogenessigsäurediäthyläther (Cech u. Steiner) 562.
Xenotin, künstl. Darst. dess. (Radominski) 130.
Xylidin, chlorhaltiges, Bildg. dess. aus krystall. Xylol (Jannasch) 275.
Yttrium, (Cleve) 274.
Zimmtkassienöl, Prüfung dess. (Hayer) 327.
Zimmtmandelsäure (Matsmoto) 707.
Zincum hypermanganicum 829.
Zink, maassanal. Best. dess. (Fahlberg) 184. (Gallotti) 520. — thermochem. Unters. desselben (Thomsen) 434. — volumetr. Best. dess. (Lyte) 553.
Zinkblende aus einer Antimongrube (Smith) 86. — Aufbereitungsanstalt für dies. (Blömcke) 743.
Zinkchlorid, Einw. dess. auf Gährungsbutylalkohol (Nevole) 581.
Zinkformiat, Volumconstitution dess. (Schröder) 226.
Zinkindustrie (Thum) 743.
Zinkmethyl, Einw. dess. auf das Chloranhydrid der Phenylessigsäure (Popoff) 502.
Zink-Silber-Blei-Legirung-Destillation (Eilers) 536.
Zinkstaub, Handelsber. (Gehe u. Co.) 109.
Zinn, australisches (Wolff) 104. — Trennung dess. vom Antimon und Arsen (Winkler) 535. — Handelsber. über dass. (Gehe u. Co.) 462.
Zinnober, Darst. dess. auf nassem Wege (Raab) 259. — Zersetzung dess. durch Silbersalze (Böttger) 291. — Farbenveränderung dess. durch Sonnenlicht u. Verhalten desselben zu einer ammoniakal. Silbernitratlösung (Böttger) 291. — quantit. Analyse desselben (Gramp) 344.
Zinn-Platin-Sauerstoff-Verbindung (Delachanal u. Mermet) 625.
Zirkonerdesalze, lösliche basische (Endemann) 339.
Zodiakallicht, Spectrum dess. (Wright) 353.
Zonochlorit (Hawes) 630.
Zucker, Best. dess. (Cotton) 263. (Stewart) 425. — Best. dess. im Harn (Strohl) 232. — techn. Unters. dess. (Durin) 809. — reducirende Wirkung dess. in der Kälte (Seegen) 361. — Vertheilung dess. in der Runkelrübe (Violette) 447. — Bildung dess. in den Früchten (Mercadante) 629.
Zuckerarten aus dem Milchzucker (Fudakowski) 451.
Zuckerbildung bei einigen Seethieren (Picard) 487.
Zuckerprobe, Böttger'sche (Brücke) 536. 733.
Zuckerrübe, Aufnahme von Mineralbestandthln. durch dies. aus dem Boden (Peligot) 118. — Verbesserung der Qualität ders. (Viollette) 164. — Einfluss des schwefels. Ammoniaks auf den Anbau ders. (Lagrange) 278. — Ernährung derselben unter Ausschluss des Bodens (Bretschneider) 325. — Aequivalenz der Alkalien in ders. (Champion u. Pellet) 408.
Zuckerrüben, Gehalt ders. an Stickstoff u. Ammoniak (Champion u. Pellet) 807. — Einfluss des Abblattens auf das Wachsthum derselben (Violette) 807. — abnorme Salzgehalte ders. (Weinzierl) 787.
Zuckervanillinsäure, ein neues Glykosid (Tiemann u. Reimer) 392.
Zündhölzchen auf der Wien. Ausst. 1873 (Gintl) 777.
Zündhölzer, schwedische, Reibfläche für dies. 287. — schwedische, Fabrication ders. (Gintl) 287.

# Autoren-Register.


Acheson, W., Hohofenexplosionen 304.
Ackworth, J. J., Einw. von Salpetersäure auf Kupfer etc. 562.
Adamkiewicz, A., Reaction für Albuminate und Peptone 201.
Ador, E., s. A. Rilliet.
Aë, Vergiftung durch Pikrinsäure 216.
Aeby, C., Chemie der Knochen 54.
Alexejeff, W., gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten 241.
Alleyne, J., Best. des Phosphors im Eisen durch Spectralanalyse 664.
Almén, A., natürl. u. künstl. Mineralwässer des Handels 231.
Almquist, E., Reagens auf Glykoside 55.
Ambühl, G., s. V. Meyer.
Ananoff, J., s. A. Michaelis.
Andrews, physik. Eigensch. der Körper im flüss. u. gasförm. Zustande 598.
Angelbis, G., Ueberführung des Cyankohlensäureäthers in Glykokoll 260.
Angell, A., Best. des Schmelzpunktes der Fette 568.
Annaheim, J., Tetrazoxysulphobenzid 661.
Anthon, E. Fr., Melassenbildung 271. 286. — Dextrinbereitung 809.
Antolik, K., Gleiten elektrischer Funken 145.
Apjohn, R., Best. des Harnstoffs 168.
Armstrong, H. E., Jodphenole 181. — Isomere Verbindungen in der Phenolreihe 422. 612.
Arnold, J., Verh. des Indigcarmins in den lebendigen Geweben 788.
Aron, J., Wirkung des Quarzsandes u. des Kalkes auf die Thone beim Brennprocess 456. 568. — Unters. der Rauchgase 600.
Aronheim, B., Chlorirung von Kohlenwasserstoffen durch Molybdänpentachlorid 773. — Einw. von Natriumamalgam auf Benzylchlorid 775.
— s. H. Köhler. — M. Baswitz.
— u. G. Dietrich, Chlorirung des Toluols mit $MoCl_5$ 774.
Arzberger, Luftdämpfung für analytische Waagen 769.
— u. Zulkowsky, neue Wasserluftpumpe 353.
Atterberg, A., Verbindungen der Borsäure 274.
Attfield, Schwefelkohlenstoffspectrum 145.
Audigé, s. Dujardin-Beaumetz.
Audyonaud, Ammoniakgehalt des Meerwassers 823.
Austen, P. T., Darst. des Di- u. Trinitrophenetols 470. — Neue Brombenzolderivate 706.
Aymont, s. Desains.
Bach, O., Wassergebläse, Spritzflasche, Gashahn 449.
Bader, Amylnitrit als Gegengift für Chloroform 654.
Baeyer, Ad., Nitrosobenzol u. Nitrosonaphtalin 101. — Darst. d. Brenzkatechins 195. — Eosin 198. — Arom. Nitrosubstitutionsproducte 436. — Hydantoin 451.
— u. Heinr. Caro, Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten u. Phtalsäure 197.
— u. C. Jaeger, Amide des Diazobenzols 195. 583.
Baillon, H., Jaborandis 790.
Baltzer, A., Neues Vorkommen von Kiesels. 70.
Bannow, A., Darst. gasförmiger Jodwasserstoffsäure 2.
Bantlin, A., s. R. Fittig.
Barbier, Ph., Fluoren 34. 533.
Bardy, Ch., s. A. Riche 130.
Barfoed, C., Trennung der fetten Säuren vom gewöhnlichen Harze 314. — Arabin 890.
Barrett, F. W., magnet. Verh. des Cobaltes in erhöhter Temperatur 673.
Barsilowsky, G., Neues Azoderivat des Toluols 468.
Barth, L., Dicarbonsäuren aus Benzoldisulphosäure 563. — Tetramethylammonium-Eisencyanür 739.
— u. Senhofer, Constitution der Dioxybenzoësäure 275. — Benzoldisulphosäure 516. 741. — Einw. rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulphosäure 741.
Baswitz, M. u. B. Aronheim, Synthese des Allylbenzols 422.
Baudrimont, A., Schleimgährung 533.
Bauer, K. L., scheinbarer Ort eines Lichtpunktes 113. 337. — Bilder sphärischer Spiegel und Linsen 321.

Bauer, J., s. H. v. Boeck.
— A. u. P. v. Mertens, Schwefelsäure auf Blei 211.
Baumann, E., Dicyandiamidin 99. — Schwefelharnstoff aus Cyanamid 152. — Bildung von Biuret 470.
— u. J. v. Mering, Verh. des Sarkosins im Organismus 505.
Baumgartner, G., Wesen der Elektricität 225.
Baumhauer, E. H. v., Universal-Meteorograph für Solitär-Observatorien 145.
— H., Verdichtung bei der Bildung einfacher fester oder flüssiger Verbindungen 84. — Lösungsfiguren von Krystallflächen 113.
Béchamp, A., Die im Wein enthaltenen optisch activen Substanzen 408. — Gummi des Weines 614.
Beckett, G. H., s. C. R. A. Wright.
Beckmann, Jul., Derivate des Benzophenons 662.
Becquerel, Einfluss der elektrocapillaren Kräfte bei der Ernährung 181. 225.
Beetz, W., Elektricitätsleitung in Elektrolyten 321. — magnet. Eigensch. des elektrolytisch dargestellten Eisens 561.
Beghin u. Ch. Mène, fossile Kohle von der Insel Suderöe 505.
Behrend, P., Darst. von Sulphurylchlorid 659.
Beilstein, F., Antimonpentachlorid oder chroms. Kali und Salzsäure auf Chlorsalylsäure 341. — Dichlorbenzoësäure 515. 598. — Chlorsalicylsäure 515.
— u. A. Kurbatow, gechlortes Phenylsenföl 4. — isomere Dichlorbenzole 100. — Zusammenhang substituirter Benzole u. Phenole 275. — m.-Chlornitrobenzol 787.
Beketoff, N., Wasserstoff auf Silbernitrat 18. — Ausscheidung des Silbers durch Wasserstoff 211.
Bell, Ch. A., Einw. von Reductionsmitteln auf die Nitranilide der Salicylsäure 548.
Bellucci, G., Ozongehalt der Luft und Ozonbildung durch ätherische Oele 625.
Bender, C., Gas der Aepfel 181. — Gas der Hülsen von Colutea arb. 807.
Benedikt, R., Jod u. Quecksilberoxyd auf Metamidobenzoësäure 341. — Paramorin 451. — Phloreïn, Hämateïn u. Brasileïn 663.
Benkovich, E. v., Assimilationsprocess in der Pflanzenwelt 322.
Benoit, maassanal. Best. der Phosphorsäure und des basisch salpeters. Wismuths 424.
Benson, Ph., wasserfreier Aether gegen Titantetrachlorid 227.
Bente, Fr., Darst. von Levulinsäure 356. — Constitution des Tannen- u. Pappelholzes 392.
Benzinger, E., s. A. Michaelis.
Bergeron u. L'Hôte, Kupfer im thierischen Organismus 153.
Berndsen, A., s. H. Limpricht.
Bernstein, J., zeitlicher Verlauf des Polarisationsstromes 561.
Bernthsen, A., Derivate der α-Toluylsäure 469. 774.
Bert, P., Absorption von Sauerstoff durch Blut 262. — Einfl. der comprimirten Luft auf die Gährungserscheinungen 533.
Bertels, G. A., Constitutionsverhältnisse basischer Salze 144.
Berthelot, Wärme auf gewöhnliche Aldehyde 18. — Carbonyle, eine neue Classe organ. Verb.; wahre Function des gewöhnlichen Camphers 23. — Darst. krystallis. Ameisensäure 50. — essigs Ammoniak 83. — Acetylenkupfer und Acetylensilber 84. — pyrogene Kohlenwasserstoffe auf Benzol u. über Chrysen 99. — behutsame Oxydation der Kohlenwasserstoffe 122. — allgemeine Principien der Thermochemie 193. — Probleme der molecularen Mechanik 209. — wasserfreie Essigsäure 257. — die fetten Säuren u. deren Salze 267. — Stabilität der Salze der fetten Säuren bei Gegenw. von Wasser u. reciproke Verdrängung dieser Säuren 297. — Auffindung von Alkohol im käuflichen Holzgeist 409. — Structurformeln im Raume 417. — Auflösung der Säuren und Alkalien 417. — Apparate zu calorimetr. Bestimmungen 465. — Synthese der Campher 532. — Theilung einer Säure zwischen mehrere Basen in Lösungen 521. — therm. Unters. über Chlor 577. — Verbrennungswärme der Ameisensäure und Oxalsäure 577. — directe Vereinigung von Propylen und Jodwasserstoff 581. — essigs. Ammoniak 594. — therm. Unters. über die Cyanreihe 609.
Bettelli, C., Nachweis von Fuselöl in Alkohol 231. — über Oleandrin 708.
Bibra, E. v., geschwärztes Chlorsilber u. Silberchlorür 449. 581.
Biedermann, R., s. A. Martin.
— u. A. Ledoux, Mesitol 180. 195.
Billeter, O., Rhodanphenyl 101. — organnische Sulphocyanverbindungen 390. 499.
Biltz, E., Bromkalium 54. — Prüfung des Jodkaliums auf Bromkalium 599.
Bindschedler u. Busch, Eosin 743.
Bingmann, E., Vork. von Stein- u. Kalisalz bei Peine 566.
Binz, C., hemmender Einfluss einiger Pflanzenbasen auf organische Oxydationsvorgänge 181. — Zerlegung des Jodkaliums im Organismus 258.
Birnbaum, K. u. A. Bomasch, Verh. der Ammoniumsalze gegen Knochenkohle 772.
— u. J. Koken, sauer reagirende Flüssigkeit aus dem Uebersteiger des Vacuumapparates einer Rübenzuckerfabrik 151.
Birot, J., pathologische Albumine 54.
Bischof, C., Plasticität u. Schwindung der Thone 201. — pyrometr. Prüfung künstl. Kaoline 521. — neues Feldspathvorkommen im Odenwald 645.
Bischoff, C., Chlorderivate des Acetons 757.
Blair, Th., Darstellung von Eisenschwamm 22.
Blanshard, C. F., Natur u. Constitution des Camphers u. Phorons 423.
Bleekrode, L., Elektromaschinen mit Ebonitscheiben 754.
Blömcke, C., Aufbereitungsanstalt für Bleierze u. Zinkblende 743.
Blomstrand, C. W., Constitution der Diazoverbindungen 180. — neues Mineral aus Wermland 231.

Blumenthal, M., s. C. Lorenz.
Bock, J. C. A., Zersetzung der neutralen Fette 425.
Bode, Fr., Zukunftsbetrachtung für Schwefelsäurefabricanten 88. — Verstärkung der Schwefels. im Gloverthurm 344. — Gerstenhöfer's Rostöfen 366. — Concentration der Schwefelsäure auf 66°B. 455. — Schwefelsäurefabrication 680. — Bildung von wasserfreier Schwefelsäure 795.
Bodmer, J. J., Granulirung des Eisens 56.
Boeck, H. v. u. J. Bauer, Einfl. einiger Arzneimittel auf den Gasaustausch bei Thieren 519.
Boehringer, A., s. O. Wallach 116.
Boehm, J., Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs u. des Leins 202. 217. 238. 248. — Function des Kalkes bei Keimpflanzen der Feuerbohne 342. — Respiration von Wasserpflanzen u. eine mit Wasserstoffabsorption verbundene Gährung 438. — Gährungsgase aus Sumpf- u. Wasserpflanzen 452.
Böhnke-Reich, H., Stärkemehl und die Mehl liefernden Pflanzen der neuen Welt 452.
Bömstein, E., Verhältniss des temporären Magnetismus zur magnetisirenden Kraft 321.
Böttger, R., Ozonwasser-Schwindel 86. — künstl. Därme aus Pergamentpapier 95. — Farbenveränderung des auf nassem Wege bereiteten Zinnobers und Verh. des Zinnobers zu ammoniakalischer Silbernitratlösung 291. — Benutzung des Magnesiumstaubes für chemische Zwecke 306. — Einw. von Wasser auf Blei 325. — Ueberziehen von Messing und Kupfer mit einer spiegelglänzenden Schicht 345. — Verh. des Pergamentpapiers zu den Anilinfarbstoffen 366. — Molybdänblau zur Echtfärbung der Seide 461. — Gewinnung des Smaragdgrüns 461. — Gew. eines schön grün gefärbten mangans. Baryts 568 — Aufbewahrung des mit Wasserstoff gesättigten Palladiums 643. — Neues Lösungsmittel für Trinitrocellulose 663. — Nachweis von occludirtem Wasserstoff im sogen. explosiv. Antimon 674.
Böttinger, C., Di- u. Triderivate des Benzols 133. 292. — Brenztraubensäure 451. 581.
Bogardus, E. H., Titan gegen Reagentien 37.
Bogomoloff, T., Zur Harnfarbstofflehre 279.
Bogusch, O., Aldehydbildung 195.
Boillot, A., Entfärbungsvermögen des Ozons 418.
Boisbaudran, Lecoq de, mol. Gleichgewicht der Lösungen des Chromalaunes 17. 130. 146. 257. — Löslichkeit des Gypses in Wasser 146. — ungleiche Wirkung verschieden isomerer Substanzen auf dies. Lösung 385. — Erzeugung sehr niedriger Temperaturen 401. — ungleiche Löslichkeit verschiedener Flächen dess. Krystalles 417. 499 — Gallium, ein neues Metall 658 818.
Boivin, E., u. D. Loiseau, Einfluss des siedenden destillirten Wassers auf die Fehling'sche Flüssigkeit 37.
Bollert, L., Fässer aus Cäment als Lagerfässer 831.
Bolton, C., Entwicklungsgeschichte der Chemie 594.
Boltzmann, L., leitende Körper unter dem Einfluss elektrischer Kräfte 161. — Best. der Dielektricitätsconstante einiger Gase 561. — Wärmeleitung der Gase 754. — Wärmegleichgewicht von Gasen 754.
Bomasch, A., s. K. Birnbaum.
Bondonneau, L., Verbindung von Kalksaccharat und kohlens. Kalk 245. — Dextrin 245. — Amylogen oder lösl. Stärke 276.
Bong, G., Purpurfarbstoffe des Cyans 242.
Borland, Eisen nicht fällende Chinapräparate 542.
Borns, s. H. Limpricht.
Borodin, A., Nitrosoamarin 599.
Bottomley, J., Jod auf Boraxlösung 242.
Bouchardat, G., Rotationsvermögen des Mannits 130. — Synthese eines Terpilens oder Camphenkohlenwasserstoffes 532. 599. — Producte der trocknen Destillation des Kautschuks 599.
Bourgeois, A., s. P. Schützenberger.
Bourgoin, E., Chlor auf Acetylenperbromid 18. — Bromacetylenperbromid 131. — Identität der Bromderivate des Tetrabromäthylenhydrürs mit denen des Acetylenperbromids 259. — Perchloräthylen 421. — Chlorbromäthylen 596.
Boussingault, Guajaktinctur zur Erkennung einer Verfälschung des Kirschwassers 264. — Grenze der Kohlung des Eisens 388. 600. — Umwandlung des Eisens in Stahl 449. 536.
Braham, P., u. J. Gatehouse, Dissociation der Salpetersäure 34. 419.
Brain's Sprengpulver 736.
Brandt, C. F., Nachgrünen des Anilinschwarz 295.
Braun, C., Nadelinclinatorien 1. — unipolare Elektricitätsleitung 337.
— F., Stromleitung durch Schwefelmetalle 130. — galvan. Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze 241.
— O., gegenwärtiger Stand der Schwefelkohlenstoffindustrie 810.
Brefeld, O., Reagentien auf freien Sauerstoff 359.
Breithaupt, A., neue Art der Verwendung des Hopfens bei der Bierbereitung 495.
Bremer, G. J. W., neue Aepfelsäure 563.
Brenken, O., Chlorjod 338.
Bresina, Vergleichung zweier tönenden Luftsäulen 561.
Bretet, Verfälschung des Drachenblutes 558.
Bretonnière, s. Croissant.
Bretschneider, Ernährung der Zuckerrübe 325.
Brigel, G., Unters. von Brunnen-, Fluss- u. Quellwässer 665.
Brix, J., Analyse einer essbaren Erdart 542. — neuer Hydrür-Beleuchtungsapparat 735.
Brown, C., Theepflanzungen Indiens 550.
— Th. M., Best. von Schwefel in Roheisen oder Stahl 262.
Brücke, Böttger'sche Zuckerprobe 536. 733.
Brühl, J. W., Constitution der ganz substituirten Amido- u. Phosphidoverbindungen 407. 484.
Brugnatellie u. P. Pelloccio, Schwefel auf Wasser u. kohlens. Kalk 83.
Bruylants, G., polymerisirte Aldehyde 324. — acetylenartige Kohlenwasserstoffe 339. — HCl auf Valeraldehyd 340. — Producte

der trockenen Destillation des Colophoniums 821.
Buchheim, R., Wirkung des Jodkaliums 488. — Wirkung des Leberthranes 519. — Wirksamer Bestandtheil des Mutterkornes 566.
Buchner, M., Ausmittelung des Phosphors in gerichtl. Fällen 535. — Analyse der Moritzquelle in Sauerbrunn 724.
— L. A., Beziehungen der Chemie zur Rechtspflege 770.
Budde, E., Thermoelektrische Studien 17.
Büchner, C., Schwefelsäurefabrication 70.
— E., s. R. Fittig.
Bütschli, O., Chitin 566.
Buff, H., Temperaturveränderungen beim Uebergange des elektrischen Stromes von einem Metall zum anderen 465.
Buhe, Fortschritte der Gasreinigung 795.
Bunge, G., Kali-, Natron- und Chlorgehalt der Milch 551.
Bunsen, R., Spectralanalytische Untersuchungen 561.
Burstyn, M., Best. des Säuregehaltes in fetten Oelen 665.
Burthe; Heeren, Vorkommen der Silbererze in den Ver. Staaten 7.
Busch, s. Bindschedler.
Buss, E., antipyretische Wirkung der Salicylsäure 311.
Busse, E. u. K. Kraut, Einw. von Jodmethyl auf Weingeist 547.
Buttlerow, A., Pentamethyläthol 194. 484. — Amylen 227.
Cabot, S., Zersetzung von Salzen durch überhitzten Dampf 553.
Cahours, A., Untersuchungen über die Sulphine 506.
— u. E. Demarcay, Destillation der rohen Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampfe 482.
Caillotet, L., Wasserstoffeisen 130. — Einfluss des Druckes auf die Verbrennung 193.
Calmberg, K., Codeïnreaction 119. — Prüfung der Marantastärke 328.
Carius, L., Oxydation des Ammoniaks durch Ozon 2.
Carnelley, T., Best. des Eisens in Wässern 104. — Einw. von Schwefelkohlenstoff u. Alkoholdämpfen auf rothglühendes Kupfer 147. 611.
Carnot, Ad., Wismuthlager in Frankreich 184.
Caro, Heinr., s. Ad. Baeyer.
Casali, A., Chromgrün 233.
Cattan, R., Darst. und Best. der Alkaloide und Säuren der Chinarinden 720.
Caulet, Alkalescenz des Blutes und des Harns 822.
Caventou, E., Crotonylentetrabromid 500.
Cayley, E., über die analyt. Figuren u. deren Anwendung auf die Theorie chemischer Verbindungen 705.
Cazeneuve, Pterocarpin, neuer krystall. Stoff aus dem Sandelholz 229.
— u. Latour, Mahagoniholz 519. 584.
Cech, C. O., Verhalten des Chloralhydrates bei gleichzeitiger Einw. von Kaliumcyanid und Kaliumcyanat 705.
Cech, C. O. u. A. Steiner, Xanthogenessigsäurediäthyläther 562. — Chlorbromessigsäure 676.
Champion, J. P. u. H. Pellet, Zersetzung der Fehling'schen Flüssigkeit u. Best. des Traubenzuckers 119. — Aequivalenz der Alkalien in der Zuckerrübe 408. 534. — Gehalt der Zuckerrüben an Stickstoff u. Ammoniak 807.
Chancel, G, Gummi des Weines 613.
Chevreul, Definition und Theorie der Flamme 577.
Chittenden, R. H., Glykogen und Glykokoll in Pecten irradians 613. 807.
Christophsohn, J., Senegin 439. — Saponin 472.
Church, A. H., Baryt auf Nelkenöl 35. 215. — Autunit 36. 230. — Mineralien aus Cornwall 408. — Silberalaun 595.
Claesson, J. P., Phenyl- u. Aethylsulphacetsäuren 275. 515.
Claisen, L., Condensationsproducte des Acetons 739.
— s. O. Wallach.
Clamond, Thermoelektrische Säule 497.
Clarke, F. W., Molecularwärme gleichartiger Verbindungen 146. — Molecularvolumen des Krystallwassers 146.
Claus, Ad., Zur Hydrocitronensäurefrage 563.
— u. Dörrenberg, Anilin auf Dichlorhydrin 228.
— Destillationsproduct des Chlorhydrinimids 244.
— u. Hermes, neue Sulphoharnstoffverbindungen 152.
— u. Heusinger, Azophenylen 451.
— u. Hörmann, Brenzweinsäure auf Jodallyl 151. — Cyankalium auf organische Halogenverbindungen 151.
— u. Kühtze, Schwefelverbindungen der Isopropylreihe 389.
— u. Roennefahrt, Citronensäure gegen Natrium 195. 563.
— u. Scheid, Cyankalium auf Trichlorcrotonsäure 151.
— u. Suckert, Azophenylen 180.
— u. Thiel, Dichlorbenzoësäure 598.
— u. Wiegand, Oxydation d. Weinsäure durch Silberoxyd 581.
— u. Willgerodt, Chrysazarin 195. — Oxyanthrachinon u. Alizarin 392.
Clayton, J. E., Hunt- und Douglas-Kupferprocess 37.
Clermond, de u. Ponomareff, Persulphocyansäure 582.
Clermont, J., Vork. von Wasserstoffsuperoxyd in Pflanzensäften 518.
Cleve, P. T., zur Chemie der Erdmetalle 274.
— Verbindungen des Cyanquecksilbers mit den Sulphocyanaten 371.
Clifford, W. K., Gleichungen für chemische Reactionen 17.
Clin, Darst. von krystallisirtem Monobromcampher 645.
Cloez, Bleichen von Knochen und Elfenbein durch Terpentinöl 78.
— S., Fett in dem Samen des chinesischen Oelbaumes Elaeococca vernicia 690.
Cloizeaux, des, Doppelbrechende Eigenschaften d. vier triklinischen Feldspathvarietäten 185. 401.

Clowes, F., β-Aethylacetbernsteinsäureester 722.
Cole, Gr., Benzselenaldehyd 706.
Colemann, J. T., Einw. von Druck u. Kälte auf die gasförmigen Destillationsproducte von bituminösen Schiefern 553.
Colley, R., s. N. Schiller.
Colombo u. Spica, α-Toluylderivate 469.
Colosi, s. Mercadante.
Conrad, M. u. Wislicenus, Acetdichloressigester 661.
Constantin, Bleifreie Glasur für Töpferwaaren 366.
Coquillion, J. J., Einwirkung von Platin auf die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe 422. — Bildung von Anilinschwarz 660.
Corbetta, P., s. W. Körner 69.
Corenwinder, B., Banculnuss 613.
Cornu, A., Geschwindigkeit des Lichtes und der Parallaxe der Sonne 321. — Diffraction 721.
Cossa, A., Keimung der Samen im Stickoxydulgase 293. — Gastaldit 630. — Vorkommen von Leucin im Safte der Wickenkeime 776.
Cotton, Einfluss der Antiseptica auf die Bestandtheile des Harnstoffes und Zuckers 263. — Antiseptische Wirkung des Campecheholzes 280.
Coulier, Neue Eigenschaft der Luft 657.
Courtis, W. M., Wyandotte Silber-Schmelz- und Raffinirwerke in Michigan 56.
Cowan, s. Warner.
Credner, Vork. von bunten Turmalinen bei Waldenburg 505. — Entstehungsweise der granitischen Gänge des sächsischen Granulitgebirges 552. — Nordisches Diluvium in Böhmen 604.
Croissant u. Bretonnière, Neue Farbstoffe 335. 365.
Crookes, W., Anziehung und Abstossung durch Strahlung 177.
Crova, A., Elektromotorische Kraft Volta'scher Säulen 17.
Curter, Reinigung leicht schmelzbarer Metalle durch Filtration 526.
Dana, E. L., Chondrodit 630.
Dankwortt, W., Ausbeute von Extracten 215.
Daubrée, Meteorit von Roda 36. — Gleichzeit. Bildung verschiedener krystallis. Mineralien 230. — Nachbildung des natürl. magnetischen Platins 230. — Zusammenvork. von Platin mit peridotischen Gesteinen 230.
Daug, Th., Gestalt der isodynam. Flächen um einen lothrechten Magnetstab 481.
David, Eigenthümlicher pathologischer Harn 230
— u. Rommier, Best. des Schwefelkohlenstoffs in den Sulphocarbonaten des Kaliums u. Natriums 646.
Davies, J. L., Reduction von Metallen durch Zink 114.
Davis, T. H., Unters. des Rohanthracens auf seinen Anthracengehalt 239.
Deahna, A., s. O. Funke.
Debray, H., s. Deville.
Debus, Formel der Glyoxylsäure. 243.
Degenhardt, F. C., Blaue Farbe der gebrauchten Zinkdestillirretorten 511.
Dehérain, P. P., Keimung 613.
Delachanal, B. u. A. Mermet, Spektroelektrische Röhre oder Fulgurator 545. 715. — Best. des Schwefelkohlenstoffs in den Sulphocarbonaten 599. — Verbindung von Platin, Zinn u. Sauerstoff 625.
Demarcay, E., Titansäureäther 117. — Dibromür der Angelicasäure 530.
— s. A. Cahours.
Demole, E., Primäres Isonitrobutan 147. — Aethylenbromür gegen verdünnten Alkohol 148.
Desains u. Aymont, Studium kalter Streifen dunkler Spectren 754.
Devic, Ein optisches Phänomen 721.
Devilder, s. du Rieux.
Deville, H. Sainte-Claire, Legirung von Platin u. Eisen 243.
— u. H. Debray, Ruthenium u. dessen Sauerstoffverbingungen 258. 420.
Diamond, H., Photogr. Druckverfahren ohne Silbersalze 536.
Dianin, Oxynaphtylen $C_{20}H_{12}O$ 214 — Eisenchlorid auf Thymol 214.
Dibbits, H. C., Löslichkeit u. Dissociation des sauren kohlens. Kaliums, Natriums u. Ammoniums 34. — Dissociation der Ammoniumsalze 146.
Dieckmann, A., s. P. Jannasch 21.
Dietrich, G., s. B. Aronheim.
Ditte, A., Zersetzung einiger Salze durch das Wasser 18. — Best. der Borsäure 199. 216. 425. — Löslichkeit des salpeters. Natrons u. dessen Verbindung mit Wasser 404.
Dörrenberg, s. Ad. Claus.
Dogiel, J., Ozon u. Wirkung dess. auf das Blut 565.
Dollfus, E., Fabrication des essigs. Natrons und der Essigsäure aus Holzessig 728. 744.
Domeyko, Tellurhaltige Mineralien aus Chili 808. — Zwei neue Meteoriten aus Atacama 808.
Donath, E., Invertirender Bestandtheil d. Hefe 518.
Dorp, W. A. van, s. de la Harpe.
Drechsel, E., Cyanamid 389. 490
Drosdoff, Wirkung der Einathmung von verdichteter u. verdünnter Luft 790.
Ducleaux, Flüchtige Säuren und Farbstoffe des Weines 784.
Ducretet, E., Neue Eigenschaft des Aluminiums 738.
Dürre, Forschritte des mechananischen Puddelns 614.
Dufour, L., hygrometrische Diffusion 641.
Dujardin-Beaumetz, u. Audigé, Giftige Eigenschaft der Gährungsalkohole 807.
Dulk, L., Forstlich-chemische Untersuchungen 474.
Dupré, Ad., Alkaloidartiger Körper im Organismus 22.
Durfee, Z. S., Zusammens. des Bessemer-Roheisens 71.
Durin, Techn. Unters. des Zuckers 809.

Dvořák, V., Schallgeschwindigkeit des Wassers in Röhren 661. — Neue Art von Variationstönen 353.
Eston, A. K., Spectroskop mit einem Prisma 161.
Ebell, P., s. H. Hübner.
Ebert, Leichenwachs 467.
— R., s. W. Weith.
— u. V. Merz, Dicyannaphtalin 599.
Ebstein, W. u. J. Müller, Einfl. der Säuren u. Alkalien auf das Leberferment 518. — Brenzkatechin in dem Urin eines Kindes 788.
Edler, K., Ausscheidung von Wasserdampf bei den Pflanzen 760.
Edlund, F., Galvan. Leistungswiderstand 754.
Edwards, M., Eisengehalt des Blutes 54.
Eggertz, Calorimetrische Kohlenstoffprobe 86.
Eghis, s. Petrieff.
Egli, W., Darst. von Benzoldisulphosäure 516.
Ehrenwerth, J. v., Roheisenproduction der Ver. Staaten Nordamerikas 240. 255. — Erzeugung von gegossenem Puddlingsstahl u. Puddlingseisen 743.
Ehrlich, L. u. Wislicenus, Benzylacetessigester 661.
Eilers, A., Zink-Silber-Blei-Legirung-Destillation 536. — Silber-, Blei-Hüttenwesen im Westen der Ver. Staaten 743.
Eiseler, E., Aether der Hydroxamsäuren 180.
Eitner, W., Schwefelnatrium in der Gerberei 795.
Ekstrand, A. G., Reten 628.
Elketoff, A., Isomere Umwandlung des Bromisobutyls in tertiäres Brombutyl 213. 722.
Emmerling, Ad.. Chem. Vorgänge in der Pflanze 423.
— Osc., Verbindungen der Parachlorbenzoësäure 563.
Emsmann, H., binoculares Sehen 754.
Endemann, Lösliche basische Zirkonerdesalze 339.
Engel, R., Reduction einiger stickstoffhaltiger Substanzen des Organismus 246. — Substitution von Quecksilber für Wasserstoff im Kreatin 372. — Eigenschaften des Glykokolls 421. — Taurin 500. — Metallderivate des Dicyandiamids 582.
Engelhardt, Alw., Fabrication von Schmierseife 558.
Engler, C., Bildungsweise des Triphenylbenzols; Einw. von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon 324.
— u. L. Volkhausen, Nitro- u. Amidoderivate des Benzanilids 181.
Erdmenger, L., Veränderung des Portlandcäments durch Lagern 861.
Eremejeff, Jodsilber im südl. Ural 230.
Erhart, C., s. E. Reichardt.
Erlenmeyer, E. u. O. Sigel, Amidocaprylsäure 389. 467. — Hydroxycaprylsäure 466.
Ernst, C., Californ. Quecksilber 312.
Esilman, A., Bestimmung von Eisen in Eisenerzen 104.
Etard, A., Reactionen der Chromsalze 481.
Exner, Fr., Durchgang der Gase durch Flüssigkeitslamellen 449. 545.
Fabian. W. H., Anwendung d. lebendigen Kraft in der mech. Wärmetheorie 737.
Fahdt, Jul., Elastisches u. dehnbares Glas 192.
Fahlberg, C., Massanalytische Zinkbestimmung 184.
Falck, F. A., Chlorbestimmung im Harne 167.
Fauck, G., Erdwachs- u. Petroleumgruben in Galizien 7.
Faye, Bildung des Hagels 641.
Feil, Ch., s. V. de Luynes.
Feser u. Friedberger, Verbindungsform der Salicylsäure u. des salicyls. Natriums im Blute 359. — Salicylsäure u. ihre therapeutisch wichtigen Eigenschaften 375. 790.
Fiedler, F., s. J. Randol 455.
Fileti, M., Kupferglykosat 340.
— s. Paterno.
Filhol, E., Schwefelquellen in den Pyrenäen 184.
— F., Chlorophyll 542.
Fischer, E., Conc. Schwefelsäure auf Cörulignon und Hydrocörulignon 198. — Arom. Hydrazinverbindungen 451. 661. — Ausnutzung der Gichtgase 334.
— Ferd., Leichenberbrennung u. Friedhöfe 89. — Best. des Methylalkohols im käuflichen Holzgeiste 136. — Wasserversorgung deutscher Städte 455. — Continuirl. Canalofen für Ziegelsteine, Thonwaaren etc. 455.
— O., Methylanthracen 468.
— s. C. Liebermann.
Fittbogen u. Haesselbarth, Best. der atmosph. Kohlensäure 694.
Fittica, F., Azobenzoësäuren, eine vierte Mononitro- und eine fünfte Dinitrobenzoësäure 357. 486.
Fittig, R., Reduction des Parabromnitrobenzols 179. — Dicarbonsäuren aus Benzoldisulphosäure 516.
— u. A. Bantlin, Nitroverbindungen d. Phenols 180.
— u. E. Büchner, Diphenyl im Steinkohlentheeröle 179. — Zersetzungen des Parabromanilins 292.
— u. C. Hempel, Oxydationsproducte des Terpins 179. 309.
— u. E. Mager, Stellungsfrage in der aromatischen Gruppe 307.
— u. A. Schrohe, Ueberführung d. Allylens in Mesitylen 147. — Schwefelsäure auf Allylen 291.
— u. A. Prehn, Crotonsäure aus Citraconsäure 151. — Crotonsäure aus Mesaconsäure 307.
— u. W. Siepermann, Chinon aus Mesitylen 179.
Fitz, A., Dinitrosoresorcin 437.
Fitz Gerald-Minarelli, Al. v., Thermoelektrisches Verhalten von Metallen beim Schmelzen und Erstarren 273.
Flagg, J. F., Vork. u. Gew. des salpeters. Natrons 70.
Flawitzky, F., Pseudopropylalkohol 50. 178. — Amylen bei Einw. von Kaliumhydroxyd auf Jodamyl 227.
Fleischer, E., Verhalten schwer löslicher Bleisalze zu essigs. Ammoniak 659. — Theoretische Betrachtungen über die Doppelsalze 705.

Fleischl, E., Modification der Gallenfarbstoffprobe 568.
Fleitmann, Filtration 290. — Bestimmung kleiner Mengen Kobalt im Nickel 295.
Fleury, G., Arsens. Natron 420.
Flight, V., Trennung des Eisenoxyds u. der Thonerde 425. 646.
Flückiger, E. A., Einige Camphersorten 486. — Chemie des Elemiharzes 438. — Reaction auf Brucin 455. — Buchenwachs 548. — Löslichkeit des Bittermandelöles in Wasser 583.
— s. Hostmann 567.
Fodor, v. J., Boden u. Bodengase 693.
Fokker, A. P., Harnsäurebestimmung 520.
Follenius, O., Quant. Best. des Cadmiums 184.
Fontheim, K., Wirkung der Salicylsäure als Arzneimittel 375.
Forbes, D., Schwedische Bessemerwerke 510.
Fordos, Nachweis von Blei in Versinnungen 378. — Einw. von Nahrungsmitteln u. Medicamenten auf bleihaltiges Zinn 519.
Forst, C., Darst. von Stilben 805.
— u. Th. Zincke, Körper der Hydrobenzoinreihe 68. 422. 517.
Forster, C., Ueberführung substituirter Thioharnstoffe in Guanidine 132.
— J., s. C. u. L. Voit.
Fränkel, A., Einfluss der verminderten Sauerstoffzufuhr zu den Geweben auf den Eiweisszerfall im Thierkörper 708.
Franchis, G. de, s. G. Pisati 81.
Frank, A., Stassfurter Kaliindustrie 710. 727.
Frankiewicz, Fr., s. W. Kühne.
Frantz, Stahlfabrication in Belgien 176.
Freire, D., Best. des freien Sauerstoffs im Harn 695.
Frenzel, A. u. G. vom Rath, Verwachsungen von Quarzkrystallen auf Kalkspath 230. 505.
Frerichs, F., Verbesserte Waage mit Balken aus Aluminium 801.
Frese, F., Trockne Gasuhr 410.
Fresenius, R., Analyse des Grindbrunnens zu Frankfurt a. M. 313. — Best. der Essigsäure im holzessigsauren Kalk 536. — Best. der Kohlensäure 520.
Freund, Aug., Trimethylcarbinol unter den alkoholischen Gährungsproducten 581.
Frey, J., Absorptionsvermögen der Ackererden 314.
Frickhinger, H., Wennenberg-Lava aus dem Ries 791.
Friedberger, s. Feser.
Friedel, Ch., Trennung von Eisenoxyd u. Titansäure 281. — Chlor auf Methyloxyd 420. — Rückstände von der Chloralbereitung 514. — Chlorwasserstoff auf Methyloxyd 500. — Molecularverbindungen 593.
— u. J. Guérin, Titanoxychlorid 34.
Friedmann, Kohlenoxydgasheizung 89.
Friese, P., Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen 707.
Fritsch, Anwendung der lebendigen Kraft in der mechanischen Wärmetheorie 17.
Fromme, C., Magnetismus von Stahlstäben 545.
Fron, Jodkaliumwismuth als Reagens auf Alkaloide 263.
Frühling, H., Verwendbarkeit des Wassergases in der Bautechnik 710. 795.
— K. u. J. Schulz, Fleisch-Futtermehl 280.
Fuchs, F., Nitrosonaphtol 437. — Nachweis der Extraströme auf elektroskop. Wege 465. — Alternationen der Elektricität 561. — Nitrosonaphtol 660. — Elektrometer zur Best. der Stromintensität, der Polarisation u. des Widerstandes 737.
Fudakowski, H., Zwei aus dem Milchzucker entstehende Zuckerarten 451.
Fürbringer, P., Antifebrile Wirkung der Salicylsäure 311.
Funke, O. u. A. Deahna, Wirkung des Ammoniaks im thier. Organismus 519.
Gabriel, S., Ammelid u. Melanurensäure 690.
Gäss, Fr. u. C. Hell, Kohlens. Kali auf Amylaldehyd 291.
Gaiffe, Gleichzeitige Entzündung vieler Gasflammen 32.
Galippe, Pikrinsäure, das beste Reagens auf Eiweiss im Harn 232.
Gallotti, M., Maassanalyt. Best. des Zinks 520.
Gatehouse, J. W., s. P. Braham.
Gauhe, Darst. von künstl. Alizarin 639.
Gault, Darst. von Monobromcampher 775.
Gautier, A., Coaguliren des Eiweisses 164. — Coagulation des Blutes 534. — Trennung des Arsens von animal. Stoffen 646. — Best. des Arsens in organ. Substanzen 646.
— F., Phosphorhaltiger Stahl 138.
Gawalovski, A., Bunsen'sche Kohlen-Zink-Batterie mit Selbstentleerung 113. — Selbstthätiges Quecksilberventil 113. — Winkelspiegel zu Scheibler's gasvolumetrischem Kohlensäureapparate 184. — Spritzflasche für heisses Wasser 513. — Heber zum Aussüssen von Niederschlägen 513. — Gefäss zum Auflösen kohlensaurer Salze in Säuren 513.
Gegerfelt, H. v, Glycid 213.
Gehe u. Co., Chemikalien u. Droguen 109. 462. 494.
Geissler, E., Bitterstoff von Solanum Dulcamara 742.
Gélis, A., Sulphocarbonate 595.
Genth, F. A., Nordamerik. Tellur- u. Wismuthmineralien 7.
Gerber, N., Milchuntersuchungen 410.
Gerlich, G., Chlorbenzoyl auf Natriumcyamid 389. — Isopropyl- u. Allylrhodanür 499. 581. 643.
Gernez, D., Lösungen des Chromalauns 18. — Entwicklg. von Gasen aus übersättigten Lösungen und Zersetzung gewisser explosiver Körper 113. — Sieden von Flüssigkeiten 257. — Unters. über das Sieden 720.
Geuther, A., Nitroäthan 98.
Geyer, E., Apparat zum Eindampfen von Flüssigkeiten 497.
Gibb, Th., Extraction von Silber aus kupferhaltigen Eisenerzen 425.
Gibbons, J., Einw. von Licht auf Vanadverbindungen 97.
Gibbs, W., Neue optische Constante; Messung der Brechungsindices 721.

Gietl, v., s. G. C. Wittstein.
Gintl, Zur Erinnerung an Rochleder 257.
— W. F., Stärke- u. Albuminfabrication 89. — Schwed. Zündhölzchen-Fabrication 287. — Zündhölzchen auf der Wiener Ausstellung 777.
— W., Neue Art giftiger Kleiderstoffe 126.
Girard, A., Papierfabrication 238.
— Ch., Chorüre von Alkoholradicalen gegen secundäre Monamine 168. — Eigenschaften des Methylnitrates 361. — Einw. der Chlorüre von Alkoholradicalen auf primäre u. secundäre Monamine 582.
— s. Willm.
Giraud, Gummi u. Schleime 278.
Gladstone, J. H., Das Kupfersinkelement und seine Wirkungen 625.
— u. A. Tribe, Elektrolyse von Metallchloriden 146. — Wirkung des Kupfersinkelementes auf Chloroform, Bromoform u. Jodoform 406. 611. — Zersetzung von Wasser 562.
Glan, P., Phasenveränderung des Lichtes bei der Reflection an Glas 465. 561. — Parellel zur Einfallsebene polarisirtes Licht 754.
Glassner, H., s. H. Hübner.
Glénard, A., Emetin 629.
Glinsky, Apparat für die fractionirte Destillation 49. 161.
Gnehm, R., Derivate des Diphenylamins 598. 662.
Godeffroy, R., Neue Eigenschaft des Glycerins 34. — Neue Salze u. Reactionen des Cäsiums u. Rubidiums 146.
Göpner C., Chlorhydrat 258.
Goldschmiedt, G., Bestandtheile des aus schwarzem Senfsamen gewonnenen fetten Oeles 436. — Umwandlung von Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ in solche der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ 563.
Goldstein, E., Gasspectren 161.
Golubeff, P., Jodäthyl auf asobenzoës. Silber 52.
Goppelsröder, Fr., Zusammensetzung einiger Baseler Biere 679.
Gottlieb, J., Trichlorbuttersäure 581. 739.
Gorup-Besanez, v., Diastatisches und peptonbildendes Ferment in den Wicken 5. — Ditaïn, ein Chininsurrogat 279.
Goslich, C., Bromsulphobenzolsäure 809.
— s. H. Limpricht.
Grabowski, J., Dinaphtylmethan u. Derivate 52. — Chloralid u. unlösliches Chloral 802. — Einw. von Chlor auf Aceton 804.
Grabowsky, H., Normale Sulphobuttersäure 51. — Normale Sulphobutylsäure; Salpetersäure gegen normales Butylsulphid 151.
Graebe, C., Reduction aromatischer Ketone durch Jodwasserstoffsäure u. Phosphor 85. 660. — Siedepunktsdifferenz zwischen Diphenyl- und Diphenylenverbindungen 100.
Graeff, Fr., s. A. Michaelis.
Gramp, Fr., Affinitätsverhältnisse der Halogenmetallverbindungen 50. — Quantit. Analyse des Zinnobers 344. — Best. der Salpetersäure im Wasser 360. 361.
Grassi, E., Best. des Gerbstoffes 232.
Gratama, W. D., Nachweis der salpetrigen Säure 294.
Greiner, Ad., phosphorhaltiger Stahl 568. — Definition des Stahles 710.
Grete, Metabromtoluol 501.
— A., s. H. Hübner, — s. Th. Zöller.
Griesmayer, V., Malligand's Ebullioskop 823.
Griess, P., Reductionsproducte der Nitrobenzoësäuren 84. — Diazo-Amidoverbindungen 85. — Kreatinartige Verbindungnn der aromat. Gruppe 228. 275. — Nitrobenzoësäure 358. — Cyanphenylalkohol 563. — Neue Bildungsweise des Metacyananilins 564. — Synthese des Betaïns 787.
Grimaux, E., Ureïde der Benztraubensäure; Synthese eines Homologen des Allantoïns; Synthese der Parabansäure 19. 116. 390. — Harnsäurederivate 372. — Synthet. Unters. über die Harnsäuregruppe 644.
Grimshaw, H., Basisches Chlorcalcium 114.
Grodzki M. u. G. Kraemer, Roher u. reiner Holzgeist 3.
Groll, A., Orthoamidophenetol 598.
Gros-Renaud, Ch., Anwendung des Indigos in der Druckerei 79. 94.
Grote, A. v. u. B. Tollens, Schwefelsäure gegen Levulinsäure 151.
Grothe, H., Anwendung des Wasserglases zur Wollwäsche 880.
Grotian, O., s. F. Kohlrausch 145.
Groves, Ch. E., s. J. Stenhouse.
Grüneberg, H., Fortschritte in der Potascheindustrie 809.
Grützner, P., Best. des Pepsins 824.
Guareschi, J., Naphtalinverbindungen 52. — Einw. des geschmolzenen Harnstoffs auf Asparagin 708.
Gürcke, O., Bromacetanilid 691.
Guérin, J., s. Ch. Friedel 34.
Guhrauer, Fr., Calcinglas 318.
Guthrie, Fr., Wirkung der Abkühlung auf das Leuchten der Flamme 673.
Haarmann, W., s. F. Tiemann.
Habel, A., Art u. Weise der Bildung des Guano 506.
Habermann, J., s. H. Hlasiwetz.
Haesselbarth, s. Fittbogen.
Hagenbach, E., Plötzliches Springen von Gläsern 546.
Hager, H., Septicin 134. — Magnesia sulphurosa 135. — Unters. des Wachses 272. — Unterscheidung des Petrolbenzins und Steinkohlenbenzins 314. — Prüfung des Zimmetkassienöles 327. — Prüfung der Marantastärke 440. — Irisöl 688.
— u. Kunstmann, Unters. der Butter auf Talggehalt 286.
Halske, s. Siemens 81.
Hamberg, N. F., Unters. der Luft in Wohnzimmern mit arsenikhaltigen Tapeten 281.
Hammerbacher, Fr., Vorkommen von Thallium im Carnallit 250. — Milch und Fettkern der Cocosnuss 790.
— s. R. Hornberger 276.
Hammerle, H., Latente Schmelzwärme des Schwefelsäuredihydrates 530. — Sdp. d. Chlorcalciumlösungen bei versch. Concentration 513. — Löslichk. des Chlorcalciums in Wasser 562.

Hampe, W., Metallurgie des Kupfers 138. 378.
Hanamann, J., Surrogatbrauerei 795.
Handl, Al., Ausdehnung der festen Körper 449. — Beiträge zur Moleculartheorie 529.
Hann, J., Veränderlichkeit der Tagestemperatur 805.
Harnack, E., Wirkung des Atropins u. Physostigmins auf Pupille u. Herz 22.
— s. O. Schmiedeberg.
Harpe, C. de la u. W. A. van Dorp, Einw. von Bleioxyd auf Fluoren 661.
Harrison, W. L, Balsam von Liquidambar Styraciflua 452.
Harting P., Blitzröhre 70.
Hartley, W. N., Farbe des Kupferchlorids 114. — Kobalt-Bromür u. -Jodür 207. — Best. des Eisens in seinen Erzen 425.
Hartmann, A., Bornholm u. ihr Kohlenbergbau 743.
— H., Reiseskizzen aus den Ver. Staaten von Nordamerika 56. 104. 121. 138. 168. 201. 344.
— O., Einw. von Natriumamalgam auf Chlordracylsäure 627.
Hartsen, F. A., Entfernung u. Reindarstellung der Aepfelsäure 194. — Neuer Stoff in Hedera, Helix 294. — Chrysophyll 613.
Hartwig, F., Verbindungen des Thalliums mit Alkoholradicalen 324.
Hars, C., s. G. C. Wittstein.
Hasenclever, R., Zinkverluste beim Rösten der Blende 201. — Schwefelsäurefabrication 474. 553.
Hassenpflug, H., Oxydation des Nitrobenzols 469.
Hauck, Fr., Uebermangans. Kali als Reagens auf unterschwefligs. Natron 136.
Hausamann, O., Bildung des rothen Schwefelquecksilbers 66. — Aurin u. Corallin 591.
Hautefeuille, P., s L. Troost.
Hawes, G. W., Diabantit, Zonochlorit u. Chlorastrolit 630.
Hawig, H., Galvanischer Leitungswiderstand 17.
Hayduck, M., Amidosulphotoluolsäure 292.
Hayes, A. A., Vanadin 408.
— D., Best. des Schwefels in Steinkohlen etc. 488.
Heeren, Vorkommen der Silbererze in den Ver. Staaten 7. — Trockene Gasuhren 425.
Heintz, W., Einw. des Ammoniaks auf Aceton 18. — Verb. des salzs. Diacetonamins in der Hitze 149. — Platinverbindung des Dehydrotriacetonamins 178. — Isotriacetonamin, Triacetonamin, Diacetonalkohol 805.
Heisch, Ch., Best. des Schmelzpunktes der Fette 568.
Hell, C., s. Fr. Gäss.
Helm, O., Monas prodigiosa u. deren Farbstoff 118.
Helmersen, G. v., Russlands Kohlenlager 543.
Helmholtz, H., Theorie der anomalen Dispersion 81. 337. — Elektrodynamik 130.
Helms, A., Derivate der normalen Oenanthylsäure 690.
Hemilian, W., Sulphobuttersäuren 259. — Aethylalkohol im rohen Holzgeist 450. — Reduction des Dinitrophenols 502.
Hempel, W., Schwefelsäurebest. in den natürl. Wässern 326.
— C., s. R. Fittig.
Henley, s. Riley 121.
Henninger, A., Krystallisirtes Glycerin 514.
Henry, A., Pernot's rotirender Puddelofen 71.
— L, Propylenmonochlorhydrin 51. — Additionsproducte d. Allylamins 340. — Propargylverbindungen 340. — Constitution der Säuren aus der Citrongruppe 353. — Tetramethylalien 388.
Heppner, Al., Saline Friedrichshall 710.
Hercz, M., s. Ad. Lieben.
Heritsch, A., Einw. des pankreatischen Glycerinauszuges auf Essigsäureäther 471.
Hermann, L., Schiefer Durchgang von Strahlenbündeln durch Linsen 65.
Hermes, s. Ad. Claus 152.
Herpin, Analyse von Kupfernickellegirungen 327.
Herrmann, F. u. Wislicenus, Succinylbernsteinsäureester 662.
Herwig, H., Fortpflanzungsdauer magnetischer Fernwirkungen 1. — Elektromagnetischer Drehversuch 17.
Hess, Aug., Scammonium 279.
— F., Entzündungstemperatur explosiver Stoffe 802.
Hesse, O., Verhalten der Lösungen einiger Substanzen zu polarisirtem Lichte 225. 289. — α, das Symbol für die Rotationskraft der Substanzen 369. — Javan. Cinchona Calisaya 377. — Prüfung des Chinidinsulphats u. Conchininsulphats 378. — Ditarinde 393. — Chinicin u. Cinchonicin 822.
— s. J. Jobst.
Hessert, Jul., Best. der Kohlensäure in kohlens. Salzen 263. — Analyse des Schwefelwassers von Bir Keraui 311.
Hesz, J. J., Vernickelung 185.
Heumann, K., Silbernitrit auf Kupferchlorür 50. 405. — Theorie leuchtender Flammen 497. 577.
Heurteau, E., Reinigung von silberhaltigem Gold mittels Chlor 680.
Heusinger, s. Ad. Claus 451.
Heut, G., Peucedanin u. seine Zersetzungsproducte 260.
Heyl, Pflug'sche Anstrichfarbe, sog. Platinfarbe 710.
Heymer, Th., s. O. Wallach.
Heyne, H., Salzsäure auf Ketone u. Bildung des Triphenylbenzols 228.
Heynsius, A., Quant. Best. des Eiweisses in thier. Flüssigkeiten 795.
Heyrowski, Bessemern mit heissem Wind 345.
Heyrowsky, E., Verwendung roher Braunkohle beim Hohofenbetriebe zu Zeltweg 560.
Hilger, A., Selenigs. Magnesia 161. — Prüfung des chlors. Kalis 440. — Nachweis des Albumins im Harn 440. — Prüfung käuflicher Essigsorten 489. — Verfälschungen der Gewürze 454. — Prüfung der Milch 454. — Nachweis der Gallensäure u. Gallenfarbstoffe im Harn 455. — Vork. von Lithium in den Sedimentärgesteinen 230. — Prüfung der käuf. Salzsäure auf schweflige u. arsenige Säure 453.

— Prüfung der Salpetersäure auf Jod 454. — Chem. Zusammensetzung der Lössbildungen 472.
Hill, Reinigung des Gaswassers zur Reinigung des Leuchtgases 410.
Hillebrand u. Norton, Elektrolyt. Abscheidung des Cers, Lanthans u. Didyms 642.
Hinrichs, G., Atomistische Structur der Molecüle des Benzols und Terebens 152. — Siedepunkte der Chlorderivate des Toluols 241.
Hinze, H, s. C. Jehn 2.
Hirschberg, A., Zusatz von Borax zur Milch beim Buttern 72. — Borsäure als Mittel gegen das Säuren der Milch 86.
Hirschsohn, Ed., Galbanum- u. Ammoniakgummi 552. 664.
Hlasiwetz, H., Identität der Pyrogentisinsäure u. des Hydrochinons 502.
— u. J. Habermann, Gentisin 164. 276. 583. — Arbutin 276. 517. 742.
Hock, M., Hellätzung des Glases mit Fluorwasserstoffsäure 201.
Hoefner-Alteneck, v., Selbstregulirende elektrische Lampe 81.
Hörmann, s. Ad. Claus 151.
Hoff, J. van't, Cyanessigsäure u. Malonsäure 21. Dibrommalonsäure 307. — Structurformeln im Raume 417.
Hoffmann, E., Kautschukventil 433. — Salpetersäurebestimmung in Wässern 439.
— M., s. O. Wallach.
Hofmann, A. W., Tetraphenylmelamin 68. — Senföle 179. — Buchenholztheeröl 180. — Mesidin 180. — Eosin 181. — Verdrängung von Sauerstoff durch Chlor 402.
— P. W., Verwerthung der Schwefelkies-Rückstände auf Eisen 76.
Holmgren, K. A., Thomsen'scher Elektrometer 353.
Holst, N. O., Cyanverbindungen des Platins 274.
Holtz, W., Neue elektrische Röhre 673. — Umwandlung elektrischer Ströme niederer in disruptive Entladungen höherer Spannung 674.
Hols, A. L., Stahlmagnete 145.
Homann, F. W. u. Wislicenus, Quercit 662.
Homeyer, v., s. H. Limpricht.
Hoorweg, J. L., Gang der Lichtstrahlen durch ein Spectroskop 321. — Diathermansie von feuchter Luft 545.
Hornberger, R., C. Mutschler und Fr. Hammerbacher, Analysen von Lithospermum offic., Calamus Rotang u. Bambusa arundinacea 276.
Horner, Ch., Verhalten gewisser fluorescirender Körper zum Ricinusöle 481.
Hossford, E. N., Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd 85.
Hostmann u. Flückiger, Urnenharz 567
Hotz-Osterwald, Zerstörung der Codices und Palimpseste 37.
Hourton, E. J. und E. Thompson, Neue allotropische Modification des Phosphors 114.
Howard, D., Aricin 134. 422.
Howie, Verfälschungen der Rhabarber 199.
Hübner, H, Zur Abwehr 451. — Isomere Benzolverbindungen 517. — Vertretung der Wasserstoffatome im Benzol 563. — Zwei Nitrosalicylsäuren und über die Natur der Wasserstoffatome im Benzol 723.
— u. A. Burghard, Dibrombenzoësäuren 469.
— u. P. Ebell, Mononitrobenzonaphtylamide, Dinitrobenzonaphtylamid 470.
— u. H. Glassner, Parajodsulphitoluole 468. — Parajodbenzoësäure 469.
— u. F. A. Grete, Metabromtoluol 468.
— u. Fr. Meinecke, Benzanilid 470.
— u. C. Rudolph, Nitranilide 407.
— u. H. Wiesinger, Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren 322. 466.
Hüfner, G., Mechanik der katalytischen Vorgänge 33. — Ungeformte Fermente und ihre Wirkungen 374. 375.
— s. A. Zeller.
Huggenberg, C., α-Aethylacetbernsteinsäureester 722.
Hughes, J., Analyse der Koprolithen 425.
Hupfeld, Verbesserungen in der Darst. von Schmiedeeisen u. Stahl im J. 1874 702.
Husemann, A., Eisensäuerlinge von St. Moritz im Oberengadin 231. — Morphinnachweis 264. — Identität von Lycin und Betaïn 276. — Vergiftung mit arsenikhaltigem Fuchsin 281. Mineralquellen von Tarasp 452. — Arsenhaltige Eisennatronsäuerlinge im Sinestrathale 654. — Haltbare Flaschenfüllung der Eisensäuerlinge 790.
— Th., Zwei neue giftige Substanzen 679. — Thymol als Antisepticum 822.
Husson, C., Reactionen des Hämoglobins und seiner Deriavte 694.
Huth, Th., s. O. Wallach.
Jack, W. E., Best. des Eisens in schwefelkieshaltigen Thoneisensteinen 119.
— E., s. F. K. Stock.
Jackson, C. L., Methyl- u. Benzylmonoselenid 162. 627. — Benzylseleneyanat 276. — Neue Base aus dem Nachlauf des Anilins 582. — Derivate des Tribrombenzols aus Tribromanilin 706. — Einw. wasserentziehender Mittel auf Acetanilid 706.
— u. A. Oppenheim, Derivate des Quecksilbermercaptids 676.
Jacobsen, O., Krystallisirte Modification des Dichloraldehyds 149. — Propylhaltige Homologe des Mesitylens 740. — Synthese des Cumols 758.
— s. A. Michaelis.
Jacquemin, E., Cyankalium 54. — Nitrobenzol vom toxikol. Gesichtspunkte aus 424.
— J., Einfl. des Stickstoffs in der Gewebfaser auf die Fixation der Anilinfarben 544.
Jäger, C., Aromatische Nitrososubstitutionsproducte 564.
— s. Ad. Baeyer.
Jaffé, M., Neuer Bestandtheil des Hundeharns 53. — Verh. des Nitrotoluols im thierischen Organismus 54. — Urocaninsäure 484. — Entst. des Indigos im Thierkörper 655. 669.
Jahn, H., Derivate des secundären Octylalkohols 514.
Jamin, J., Ein sonderbarer Fall von Magnetisirung 561.
Janeczek, G., s. Ad. Lieben.

Jannasch, P., Chlorhaltiges Xylidin aus krystallisirtem Xylol 275. — Tetramethylbenzol 308. — Trimethylbenzol 340.
— u. A. Dieckmann, Aethyltoluol 21.
Janovsky, J. V., Cronstedtit von Pribram 452. 630.
Janoyer, M., Textur des Schmiedeeisens 168.
Javorsky, A. u. E. Priwosnik, Gew. von Silber aus beim Münzbetriebe verwendeten Schmelztiegeln 554.
Jasukowitsch, N., Wirkung von Sauerstoff auf Steinkohle u. Paraffin 466.
Jean, F., Methode der Maassanalyse 262. — Darst. des Wolframs und Zusammensetzung dess. 611. — Verfälschung des Guanos 614.
Jeanmaire, Alkalisches Solidblau 168.
Jeannel, G., s. C. Saint-Pierre.
Jegel, B., Verh. des schwefels. Anilins zu Oxydationsmitteln 214.
Jehn, C. u. H. Hinze, Oxydation des metallischen Aluminiums 2.
Jenny, S., Türkischrothfärberei 554. 614. 680. 727. 795.
Jentzsch, A., Erzgänge von Langenstriegis bei Frankenberg 282.
Jernegan, J. L., Blei- und Silberschmelzen in Chicago 104.
Jexler, Ch., Regeneration des Braunsteins 306. — Kupfergewinnung aus Schwefelkiesen mit geringem Kupfergehalte 716.
Inostranzeff, s. Mendelejeff.
Joannon, A., Entsalzung salziger Bodenflächen 394.
Jobst, J., Chininsalze der Salicylsäure u. Carbolsäure 439. — Conchinin 519.
— u. O. Hesse, Ditarinde 613.
Johnston, Neue Luftcompressionsmaschine 680.
Joly, A., Niob- u. Tantalverbindungen 611.
Jordan, Temperaturunterschiede im Bessemer- u. Martin-Siemensofen 159.
Isambert, Fällung metallischen Silbers durch Uranoxydul 420.
Kachler, J., Oxydationsproducte des Camphers 69. — Analyse des Poschitzer Sauerbrunnens 452.
Kaemmerer, H., Gasentwicklungsapparat 49. — Ersatz der Wasserbäder 49. — Wirkung des Jodkaliums 488. — Darst. von Cadmiumkrystallen 66. — Chromgehalt des Smirgels u. des Bolus 360. — Citronsäureabkömmlinge 467. — Carbonsäure auf Aethylacetester 467. Nachr. der salpetr. Säure im Wasser 360.
Kaiser, Verh. von Meerwasser zu Blei 488.
Kammerer, F., Erstarrungspunkt des Antimonpentachlorids 403.
— s. A. Michaelis.
Kanonnikow, Chloranhydride fetter Säuren 50. 178.
— u. Al. Saytzeff, Neue Synthese des secundären Butylalkohols 50. 149.
Karsten, H., Theorie des Gährungsprocesses 27.
Kasanseff, G., Jodwasserstoffsäure auf Aceton u. Phoron 340.
Kastner, L., Quantit. Bestimm. des Tellurs 536.
Kayser, R., Goldlack für Metallwaaren 623. — Vernickelung 751.
Kayser, s. E. Reichardt 517.
Kastel, G., Directe Darst. schmiedbaren Eisens u. Stahl aus Eisenerz 415. 428.
Kelbe, W., Nitrobenztoluidine 564.
Kellberg, Calorimetrische Kohlenstoffprobe 36.
Kellermann, Ch., Puccinia Malvacearum Mtge. 294.
Kellner, O., Chem. Vorgänge bei der Keimung von Pisum sativum 276.
— s. K. Weiske.
Kent, W., Chem. Zusammensetzung der Hohofengase u. Hohofenschlacken 792.
Kern, S., Verbessertes Kohlenbraunsteinelement 401. — Schwefelwasserstoffapparat 409. — Silberalaun 420. — Fabrication von Methylanilin im Grossen 503. — Darst. von metall. Barium 595. — Kohlens. Silberoxydammoniak 595. — Best. des Mangans im Spiegeleisen, Stabeisen u. Stahl 679.
Kessel, Fr., Aethylidenoxychlorid auf Zinkäthyl 132.
Kielmeyer, A., Anilinschwarz 28. — Orleansgelb auf Baumwolle 456.
Kieselinsky, s. H. Limpricht.
Kimich, C., Einw. aromatischer Monamine auf Nitrosophenol u. Nitrosodimethylamin 662.
Kingzett, C. F., Oxydation ätherischer Oele 152. 422. — Unterchlorigsaurer Kalk aus Chlorkalk 420.
Kirchner, W. u. B. Tollens, Pflanzenschleim 319. 334.
Kistiakowsky, P., Charakteristik der Pankreaspeptone 408.
Kleinwächter, Th., Regenerativ-Gasfeuerungssystem 295.
Klinger, Phosphorsuperchlorid a. Phenyloxaminsäureäthyläther 260.
Klipper, L., Einw. von Fluorsilicium auf Natriumäthylat 450.
Klobukowski, L. u. E. Nölting, Rufigallussäure 583.
Knop, W., Antiseptische Wirkung der Salicylsäure 6. — Analyse von Ackererden 184. — Unters. über die Eiweisskörper 395. 411. 426. — Azotometrie 791.
Knublauch, D. O, Wassergebläse 513.
Koch, L., Keimung, Wachsthum und Embryoentwicklung der Cuscuteen 294.
Köhler, H, Beeinflussung der grossen Körperfunctionen durch Cumarin 790.
— u. B. Aronheim, Synthese des Phenylisobutans 406.
König, G. A., Ventilbürette 562.
— E., s. K. Zulkowsky 276.
Körner, W., Orientirender Einfluss einer im Benzol enthaltenen Gruppe auf die Bildung weiterer Substitutionsproducte 706.
— u. P. Corbetta, Abkömmlinge der Phloretinsäure 69 421.
— G., s. A. Laubenheimer.
Kohlert, A. Grassamenfälschung 295.
Kohlrausch, F., Elastische Nachwirkung 641.
— u. O. Grotian, Elektrisches Leitungsvermögen der Chloride von Alkalien und alkal. Erden 145. 241.
— O., Analyse österr. Biere 430.

Koken, J., s. K. Birnbaum 151.
Koksscharow, N. de, Tetartoedrie der Titaneisenkrystalle 184.
Kolbe, H., Wirkungend. Salicylsäure 169. — Chem. Rückblick auf das J. 1874 257. — Chem. Natur der Salylsäure 627.
— u. H. Ost, Darst. chemisch reiner Paraoxybenzoësäure 168.
Kollmann, J., Puddelprocess 474.
Konrad, M., Verbindungen von Alkaloiden mit Aceton 74.
Kopfer, F., Einw. von Mineralsäuren auf Chlorkalk 481. 611.
Kopp, Ad., Nitrosodiäthylanilin 437.
— E., Best. von Chlor, Brom u. Jod in organ. Verbindungen 488. — Prüfung des Olivenöles in der Türkischrothfärberei 751. — Unters. von türkischrothgefärbter Baumwolle 751.
Král, F. J., Erkennung eines gut ausgegohrenen u. abgelagerten Bieres 524.
Kraemer, G., s. M. Grodzki 3.
Krafft, F., Bromsubstitutionsproducte 660.
— u. V. Merz, Darst. höherer Chlorkohlenstoffe 676. — Reactionsverhältnisse chlorirter Kohlenwasserstoffe 757.
Krause, G., neue Vorkommnisse im Stassfurter Salzwerke 312. — Bestimm. d. Kalis als Kaliumplatinchlorid 520. — Unters. d. Fructus Papaveris auf Morphin, Narcotin u. Mekonsäure 54. — Reichardit 119. — Zersetzbarkeit des Chlormagnesiums 306. — Absüssen des Chlorkaliums 568. — Statist. Mitth. über die Industrie von Leopoldshall u. Stassfurt 671. — Kieseritwäsche und Darst. der Kieseritsteine 798.
— J., neue Darstellungsweise des Thalliums 643.
Kraut, K., Best. des Kalis als überchlors. Kali 520. — Glycerinderivate 546. — Best. der phosphorigen Säure 553. — Zusammensetzung des phosphorigs. Baryts 595.
— s. E. Busse.
— s. H. Precht.
Krebs, Reflexion des Lichtes auf Linsen 118. — Chromgehalt des Smirgels u. des Bolus 360.
Kreitmair, B., Ratanhin 278.
Kretschmar, A., Einw. von Säurechloriden auf Amide 178.
Kreusler, U., Verhalten des Rohrzuckers unter dem Einfluss des Lichtes 152.
Krüss, H., neues Ocular 113.
Küchler, Fr. u. Co., Bereitung von Leuchtgas aus Mineralöl etc. 344.
Kühtze, s. Ad. Claus.
Kühne, W., M. Nencki u. Fr. Frankiewicz, Bildung des Indols aus Eiweiss 261.
Kühnemann, G., krystallisirender Zucker der gekeimten Cerealien 215. — Unters. der ungekeimten Gerste auf Zucker und Dextrin 358.
Külp, L., Inductionswirkungen von Magnetstäben 1. — Permanente magnetische Momente der Magnetstäbe 545. — Einfl. der Textur des Eisens auf dessen Magnetismus 545.
Künzel, C., Bronzelegirungen 584. — Anwendungen von Nickel u. Cobalt 809.
Kugler, J. G., künstl. Pergament u. Pergamentschiefer 881.
Kullhem, H. A., Isononylamid 389.
Kundt, A., u. E. Warburg, Reibung u. Wärmeleitung verdünnter Gase 545. 642. 754. — spec. Wärme des Quecksilbergases 577.
Kunis, K. W., Ermittelung des Klebergehaltes des Mehles 87.
Kunkel, A., die bei künstlicher Pankreasverdauung auftretenden Gase 262. — Abhängigkeit der Farbenempfindung von der Zeit 289.
Kunstmann, s. H. Hager.
Kupelwieser, Fr., Eisen- u. Stahlerzeugung aus Erzen 71.
Kupferschläger, Nachweis theeriger Stoffe im käufl. Ammoniak 282.
Kurbatow, A., s. F. Beilstein.
Laborde, freie Säure des Magensaftes 229. — haltbares gesilbertes Papier 495.
La Cour, P., Anwendung d. Stimmgabel in der elektrischen Telegraphie 674.
Ladenburg, A., Constitution des Benzols 51. 723. — isomere Disubstitutionsderivate des Benzols 358. 563. — Derivate von Diaminen 516.
Ladyguine, Verbesserung in der elektrischen Beleuchtung 655.
Lagrange, Pr., Titrirverfahren für Kupfer 168. — Barythydrat auf gewisse mineralische und organische Bestandtheile im Safte der Zuckerrübe 168. — Einfluss des schwefels. Ammoniaks auf den Anbau der Zuckerrübe 278.
Landauer, J., Standvorrichtung für Löthrohr 562.
Landerer, H., Bergöl auf der Insel Zante 808.
Landolph, Fr., Derivate des Anethols 644.
Landolt u. Stahlschmidt, Darst. von Kalkseife aus den Abfallwässern der Tuchfabriken 400.
— A., s. Weith 69.
Landrin, Ed., Fabrication von Papier mittels Gombo 72. — Brennen des Gypses. Fabrication von Stuck. Cäment aus Gyps und Kalk 130.
Lang, V. v., Abhängigkeit des Brechungsquotienten der Luft von der Temperatur 17. — Drehungsvermögen des Quarzes 506.
Lange, Wirkung der Ammoniaksalze im thierischen Organismus 279.
— H, s. A. Michaelis.
Langer, J. H., Verbesserungen bei Gasfeuerungen 201.
Laptschinsky, Mich., Verhalten der rothen Blutkörperchen gegen Tinctionsmittel und Gerbsäure 135.
Lasaulx, v., Siegburgit 36.
Laskovsky, N., s. A. Sabanin.
Laspeyres, H., quantit. Best. des Wassers 136.
Lasswitz, K., kinetische Atomistik 17.
Latour, s. Caseneuve.
Latschinoff, P., s., N. Sokoloff.
Laubenheimer, A., alkoholische Kalilauge gegen Dichlornitrobenzol 52. — Nitrobenzol gegen Chlor 188. — Reaction des Phenanthrenchinons 228.
— u. G. Körner. Chlornitroanilin 228.
Lauber, E., schwarze Beize auf Holz 104. — Brunnschweiler's Caseïnleimpulver 240.

Laubmann, bayerische Eisenindustrie 710.
Laufer, E. Klärung d. Schlämmwässer bei Bodenanalysen 295.
Lauth, Ch., Färben der Wolle mit Methylgrün 795.
Lawes und Rothamstedt, Wirkungsdauer verschiedener Dünger 408.
Lawrenowitsch, G., Reduction des Methyläthylketons 451.
Lea, C., Auffindung der Cyanwasserstoffsäure 199. — explos. Eigensch. des Methylnitrates 611.
Lebedew, Polymerisirung des Amylens 466.
Le Bon, G., Umwandlung des Blutes in ein lösliches Pulver 808.
Lecco, M., s. Meyer.
Le Chatellier, Darst. von mangan- u. phosphorreichem Roheisen in Belgien 190.
Leclerc, A., Keimung 118. 245. 664.
Ledebur, A., Schweissen des Eisens 160. 176. 189.
Ledoux, A., s. R. Biedermann
Lehmann, Jul., geeignetste Form d. Stickstoffs zur Ernährung der Pflanzen 584.
Leipold, Jos., Hyalographie 368. 383.
Lemoine, G., das chem. Gleichgewicht zwischen den Gasen Jod u. Wasserstoff 321.
Lenz, s. H. Limpricht.
Leppert, W., s. P. v. Rakowski.
Lesceur, H., reciproke Verdrängung der fetten Säuren 213.
Letnii, A., Einw. von Jod auf Schwefelharnstoff 501.
Lewin, Härten der Sandsteine durch kieselsaure Thonerde 108.
— L., Thymol als antiseptisches u. antifermentatives Mittel 359.
Lewis, W. J., Krystallogr. Best. d. Mairogallols 644.
Leyder, J., u. J. Pyro, Fleisch des Ochsen u. des Pferdes 584.
L'Hôte, s. Bergeron.
Lieben, Ad., Synthese von Alkoholen mittels gechlorten Aethers 307. 643. — Aethylidenoxychlorid 627. — festes Benzoylchlorid 648. — Einw. von Chlor auf tertiäre Alkohole 659.
— u. M. Merz, Oxydation der Ketone 659.
— u. G. Janeczek, Elektrolyse 705.
— u. F. Loidl, Einw. von Chlor auf Trimethylcarbinol 659.
— u. Reichardt, Wirkung versch. Oxydationsmittel auf lösliche Stärke 663.
— u. G. Roth, Einw. von Chlor auf Aethylidenoxychlorid 659.
— u. Strauss, Zusammensetzung des Berliner Blaus 643.
— u. O. Völker, Aethylpropylcarbinol 659.
— u. F. Zeidler, Einw. versch. Oxydationsmittel auf Amylen 659.
Lieber, K., Sodafabrication 168.
Liebermann, C., Chrysen 21. — Identität von Cörulignon u. Codriret 181. — Trimethylhexaoxydiphenyl 198. — Nitronaphtol 438.
— u. O. Fischer, Umwandlung von Oxyanthrachinonen in einander 598. — Chrysophansäure u. Amide ders. 691.
Liebermann, C., u. F. Palm, Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäureabkömmlingen 308.
— u. Fr. Scheiding, isomeres β-Naphtylamin 691.
— u. H. Troschke, Ammoniak auf Alizarin 308.
— G. u. G. vom Rath, Anthracen- u. Anthrachinoncarbonsäure 244.
— L., Stickstoff u. Eiweissgehalt der Frauen- u. Kuhmilch 489. — Emodin 599. — Chlorophyll der Blumenfarbstoffe 807.
Liébert, A., Eingebrannte Photographien 127.
Liebig, v., Apparat für Gasbestimmung 497.
Lielegg, Eigenthümliche Metallmasse 624.
Liesegang, Entwickelung eines Bildes ohne vorherige Belichtung 715.
Limpricht, H., Löslichkeitsbestimmungen 273. — Isomere Bromsulphobenzolsäuren 275. 469. — Nitrosulphobenzolsäuren 325. 469. — isomere Amidosulphobenzolsäuren 676. — Derivate der Metamidosulphobenzolsäure 676. — Derivate der Orthoamidosulphobenzolsäure 677. — Dibromorthoamidosulphobenzolsäure 787.
— u. A. Berndsen, Amidosulphobenzolsäure 325. 469.
— u. Borns, Bromamidosulphobenzolsäure 677.
— u. C. Goslich, Brom- u. Chlorsulphobenzolsäure 676.
— u. v. Homeyer, Dinitrodisulphobenzolsäure 276.
— u. Kieselinsky, Metachlorsulphobenzolsäure 677.
— u. Lenz, Derivate der Paramidosulphobenzolsäure 676.
—, Mundelius u. Borns, die isomeren Dibromsulphobenzolsäuren 677.
Lindborn, C. G., Trimetaphosphorsäure 274.
Linke, E., zwei isomere Anthracenmonosulphosäuren 374.
Linnemann, E., Lagerungsformel der Allylverbindungen u. Akrylsäure. Umwandlung der Akrylsäure in Milchsäure 690.
— u. C. Penl, Oxydationsproducte des Akroleinbromids durch Salpetersäure 690.
Lipócz, L., Lievrit 808.
Lippich, F., elektrodynamischer Versuch 111.
Lippmann, E., Jod gegen Quecksilberoxyd 83. 131.
— G., Erscheinungen der Elektricität u. Capillarität 593.
Littrow, A.-v., Wärmeableitungsfähigkeit verschiedener Bodenarten 129.
Lloyd, Darstellung von Monobromcampher 775.
Locher, J., s. V. Meyer.
Locke, J. M., Brückner's rotirender Röstofen 70.
Lockyer, J. N., Molecularstructur der Dämpfe 465.
Loew, O., katalytische Erscheinungen 454.
Löwe, Jul., Myrobalanen- u. Ellaggengerbsäure 309. — Gerbsäure der Dividivi-Schoten 309. — Gerbsäure der Knoppern 309. — Morin, Maclurin u. Moringerbsäure 517.
Löwit, M., quant. Best. des Milchfettes 184.
Loidl, F., s. Ad. Lieben.

Loiseau, D., s. E. Boivin.
Lorenz, C., Darst. von Stilben 805.
— u. M. Blumenthal, Einw. rauchender Salpetersäure auf Stilben 661.
Lorin, Darst. sehr conc. Ameisensäure 513. 597. — Studien über die mehratomigen Alkohole 597.
Lossen, W, Constitution des Salmiaks 147. — Structurformel des Hydroxylamins 180. — Ersetzen der Carboxylgruppe aromat. Säuren durch die Amidgruppe 180. — Reducirende Wirkung des Hydroxylamins 275.
Louguinine, W., Wärmemengen bei der Zersetzung der Chlorüre einiger Säuren aus der Fettreihe 241. — Wärmemengen bei der Bildung der Kaliumsalze einiger fetten Säuren 264. — Zersetzung der Bromüre einiger fetten Säuren durch Wasser 362.
Lubarsch, O., Fluorescenz 65
Lubawin, N., Glyoxalin u. Darst. des Glyoxals 467.
Luca, S. de, Oel von Achillea ageratum L. 198. — Absorption des atmosphärischen Ammoniaks durch die vulkan. Erde der Solfatare von Pozzuoli 278.
Läddens, H., Diphenyl 582.
Lürmann, Einhüllung der Dampfrohrleitungen mit Schlackenwolle 640. — Hohofen mit geschlossener Brust 727.
Lund, s. O. N. Menschutkin.
Lundquist, G., Wärmevertheilung im Normalspectrum 481.
Lunge, G., Soda- u. Chlorkalkindustrie in England 88. 168. 201. 233. — Function des Gloverthurmes 474. — Sulphatöfen mit Gasheizung 795.
Lupton, S., Kupferchlorid 98. — Formel der Alaune 114. 420.
Lussy, R., Derivate des Toluylendiamins 276. 470. — neues rein violettes Ultramarin 581.
Luynes, V. de, Darst. organischer praktisch nutzbarer Substanzen 146.
— u. Ch. Feil, Unters. über Hartglas 593.
Lyte, F. M., volumetr. Bestimm. des Zinks 553.
Macagno, J., volum. Best. der Phosphorsäure 231. — Best. von Glycerin und Bernsteinsäure im Weine 231.
Mac Creath, Dav., Einw. von Säureanhydriden auf Guanidin 69. 341. 708.
Mach, E., neuer Polarisationsapparat 689. 737.
Macintosh, Hartglas zur Anfertigung imitirter Edelsteine 628.
Mack, L. A., Oelcämentfarbe als conservirender Anstrich für Steinpappe-Dachungen 367.
Mac Martin, A., mech. Veränderungen im Bessemerstahlprocesse zur Königin-Marienhütte bei Zwickau 37.
Mager, E. s. R. Fittig.
Magnier, Eisengehalt des Harnes und der Milch 230. — Einw. des Wassers auf die Harnsäure 530.
Maisch, J. M., Balsame des Liquidambar Styraciflua u. des L. orientale 439.
Mallet, J. W., Achromatit 552. — neue Reactionen für Wolfram 553.
Malligand, Titriren des Alkohols in den Weinen 409.
Maly, R., Fleischmilchsäure 21. — Gallenfarbstoffe 135. 790. — Zusammensetzung u. phys. Bedeutung der Peptone 393.
Mann, C., Uranfabrication 88.
Maquenne, s. A. Millot.
Marckwort, E., u. G. Hüfner, ungeformte Fermente u. ihre Wirkungen 375.
Markownikoff, A., Oxydation der Buttersäure 194. 406.
Marquis, E., Unters. der versch. Smilaxsorten bez. der Anfertigung der in der Medicin gebräuchl. Präparate 343.
Marro, M., s. F. Sestini.
Martin, A., C. Ruge u. R. Biedermann, Harn Neugeborener 679.
Martinoff, A., Dichlorpropylen 756.
Maschke, O., Erkennung des Molybdäns 200.
Masing, E., Hars des Lärchenschwammes 215.
Maskelyne, St., Andrewsit u. Chalkosiderit 408. 630. — Nitrosoterpen 611.
Mategcek, Ed., Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk 138.
Matern, Winkelmessung mittels des Ocularmikrometers astronom. Fernröhre 161.
Matsmoto, K. U., Phenyloxycrotonsäure 707.
Maumené, E. J., Apparat zum Messen der Gase bei industriellen Analysen 86. — Bronzen aus Japan 420. — Invertzucker 423. — Wärmeentwickelung beim Mischen von Olivenöl mit conc. Schwefelsäure 802.
— s. Béchamp.
Mauthner, Jul., Neurin gegen Eiweisskörper 182.
Maxart, Elektrisirmaschinen 33.
Maxwell, Clerk, dynamische Evidenz der molecularen Structur des Stoffes 209.
Mayer, Ad., Aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzentheile 5. — Bedeutung der organischen Säuren in den Pflanzen 787. — Athmung beim keimenden Weizen 613. — Sauerstoffabscheidung aus Pflanzentheilen bei Abwesenheit von Kohlensäure 678.
Medicus, L., Constitution der Harnsäuregruppe 152.
Meer, E. ter, Nitrosophenol 437. — Dinitroäthan 483. 675. — α-Dinitropropankalium 675.
Méhay, Oxydation der Essigsäure 820.
Méhu, C., spec. Gew. des Cholesterins 215.
Meidinger, Schlackenwolle 464.
— H., Künstliche Erzeugung von Kälte u. Eis 689. 737. 801.
Meinecke, Fr., s. H. Hübner.
Meineke, Chr., Chlorverbindungen im Hohofen 138.
Meister, O, Seifenuntersuchung 37. — krystall. schwefels. Eisenoxyd 48.
Melikoff, P., Dichte des aus Dreifachchlorjod entstehenden Dampfes 339.
Melsens, durch poröse Kohle condensirte Gase u. Flüssigkeiten 130. — Abkühlen und Gefrieren alkoholhaltiger Flüssigkeiten 164. — Huminsäure 422. — Condensationsvermögen poröser Kohle 715. — Ersatz für Knochenkohle 719.

Mendelejeff, D., Hydrate des Chlornatriums 386. — neues Differentialthermometer 358. — Mariotte'sches Gesetz 449. — Bemerkungen zur Entdeckung des Galliums 817.
— u. Inostranzeff, Lagerstätten des Sphärosiderits in Russland 231.
Mendelsohn, B, s. Ferd. Tiemann.
Mène, Ch., s. Beghin.
Menschutkin, N., Succinimid 325. — Salze der Dialursäure 502. — Dimethylparabansäure u. Succidcyanäther 322.
— u. Lund, Eisenerze im südwestlichen Russland 231.
Mercadante, M., Bildung des Zuckers in den Früchten 629. — Vegetationsvers. mit Oxalis acetosella u. Rumexarten 678. — Einfl. des Albumins auf die Löslichkeit des Tricalciumphosphates 790.
— u. Colosi, Ausscheidung von Kohlensäure durch Pflanzenwurzeln 358.
Mering, v., s. de Mermé. — E. Baumann.
Merkel, Herba Jaborandi 519.
Mermé, de, s. Musculus.
Mermet, A., Metallische Doppelsulphocarbonate 580. — Reagens auf Sulphocarbonate 599.
— s. Delachanal.
Mertens, P. v., s. A. Bauer.
Merz, V., Titan 756.
— s. R. Ebert. — s. F. Krafft.
— u. K. Schellenberger, Benzo- u. Naphtonitril 507.
Meusel, Nitritbildung durch Bakterien 678.
— R., Hartglas 384.
Meyer, E. v., u. H. Kolbe, gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure 537. 554.
— F., Fett der Strychnossamen 727.
— O. E., Einfluss der Temperatur auf die Ausflussgeschwindigkeit von Wasser in Röhren. 129. — Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten. 321.
— P. J., Einw. von Ammoniak u. Anilin auf Monochloressigsäure 724. — Toluylglykokoll 725.
— V., isomere Dibrombenzole 21. — Darst. des Nitroforms 67. — Zersetzung des Nitroäthans 147. — Dibromnitropropan u. Brompikrin 483. — Nitroverbindungen d. Fettreihe 499. — Hydroxylamin 530. — Nitrobenzolsulphosäure 661. — Bestimm. der Löslichkeit 705.
— u. G. Ambühl, Neue Classe Azoverbindungen 486. 677.
— u. M. Lecco, Constitution des Salmiaks 67. — Constitution der Ammoniumverbindungen u. des Salmiaks 212. 582.
— u. J. Locher, Pseudonitrole 2. — Diagnose primärer, secundärer u. tertiärer Alkohole u. Alkoholradicale 18. — neue Bildungsweise des Hydroxylamins 212. — Einw. der Säuren auf nitrirte Fettkörper 212. — Wasserstoffgas auf Hydroxylamin 274.
— u. W. Michler, Dicarbonsäuren aus Benzoldisulphosäure 515.
— W., Trinkwasser von Mechernich am Bleiberge 743.
Michaelis, A., Constitution der phosphorigen Säure 403. — Diphosphobenzol 407. — aromatische Phosphorverbindungen 659. — aromatische Arsenverbindungen 774.
Michaelis, A., u. J. Ananoff, phosphenylige Säure und Constitution der phosphorigen Säure 68. 403. — Substituirte Phenylphosphine 373.
— u. E. Benzinger, substituirte Derivate der Phosphenylsäure 407. 759.
— u. Jacobsen, Phenylphosphoroxychlorid 660.
— u. F. Kammerer, Phosphenyltetrachlorid 660. 759.
— u. H. Lange, Phosphorchlorür auf Toluol 406. 774.
— u. Fr. Graeff, aromatische Phosphorverbindungen 598. — Diphenylphosphinsäure 758.
Michelet u. Thibault, Fabrikmässige Darst. des Superphosphates 536.
Michler, W., Azoverbindung 180. — Mercaptanester 308.
— s. V. Meyer.
Mikulinsky, Alkoholgewinnung mittels schwefliger Säure 238.
Miller, W., Bestandtheile des flüssigen Storax 215.
Millot, Zurückgehen der Superphosphate 211.
— A., u. Maquenne, Ammonium-Magnesiumphosphat 274.
Mills, Edm., Anilinderivate 524. — Nitrotoluol 612.
Misani, D., s. F. Sestini.
Mitchell, Jervin 510.
Mitscherlich, A., Elementaranalyse mittels Quecksilberoxyd 600. — Druckthermometer 673.
Moeser, L. W., Glasvergoldung mit Blattgold 623.
Moffit, Methode der Seifenanalyse. 8.
Mohr, F., Anwendung der Salicylsäure in der analyt Chemie 213.
Mojsisovics, E. v., Ausdehnung u. Structur der südost-tirol. Dolomitstöcke. 472.
Monckhoven, D. van, Eisenentwickler zur Abkürzung der Belichtungszeit 72. — Retouchirfirniss für Negative 461.
Montgolfier, einfach- und zweifach gebromter Campher 276.
Montigny, Ch., Farbenveränderungen beim Funkeln der Sterne 1.
Moore, S. W., Schutz des Holzes gegen Feuersgefahr 233.
Morawski, Th., chlorfreie Derivate der Monochlorcitramalsäure 4. — Abkömmlinge der Brenzcitronensäuren 436. 739. — Chlor auf citracons. Natrium u. mesacons. Natrium 500.
Morgan, T. M., Paraffine des pensylvan. Petroleums 115. 420. 482.
Morrel, Eggertz' calorimetrische Probe 512.
Morrison, J., Fabrication von Aetznatron 233. 425.
Morton, H., Fluorescenz des Chrysens und Pyrens 161. — Fluorescenzverhältnisse von Kohlenwasserstoffverbindungen in den Steinkohlen- u. Petroleumdestillaten 642.
Mouriez, M., Kunstbutter 111.
Moutier, J., Entw. von Wärme bei der Verbindung des Wasserstoffes mit den Metallen 138 —

Dampfdichte und Cohäsion 140. — Mischung der Gase u. die molecularen Wirkungen 142. — Grundgesetze der elektrodynamischen Wirkungen 209.
Muck, F., Schwefelbestimmung 326. — Bildung von Schwefelsäureanhydrid aus $SO_2$ u. O 754.
Mühlberg, F., Fabrication des Kirschwassers 296.
Müller, C., Tonhöhen der Transversalschwingungen poröser Gypsstäbe 642
— Fr. C. G., Diffusion der Gase durch Seifenblasen 97. — Uebergangswiderstand an den Berührungsstellen metallischer Leiter 321. — Verfahren zur Auffindung der Pole eines Stabmagnetes 337.
— J., Verfälschung des Safrans 56. — Vergiftung mit Kleesalz 103. — antiseptische Eigenschaft der Salicylsäure gegenüber der Carbolsäure 105.
— s. W. Ebstein.
— Verhältniss der spec. Wärme bei constantem Druck u. Volumen 178.
— W., Reduction der Metalloxyde u. quantitative Bestimmung der Metalle 2. — Verringerung des Volumens infolge chem. Umsetzung 241.
Muencke, Rob., Gasbehälter 737.
Müntz, A., neue zuckerhaltige Substanz in den Pilzen 53. — Lebensfunctionen der Pilze 118. — chemische und physiologische Fermente 534.
Muir, M. P., Bromnitrosyl u. Schwefelbrom 562.
Mulder, E., Uroxansäure u. Allantoxansäure 759. — Derivate des Harnstoffs u. Guanidins 759.
— u. J. A. R. Smit, Cyanamid 99.
Mundelius, s. H. Limpricht.
Musculus u. de Mermé, neuer Körper im Harn nach dem Genuss von Chloralhydrat 504.
Mutschler, C., s. R. Homberger.
Mylius, E., Deacon's Chlorbereitungsprocess 686. — Regeneration des Mangansuperoxyds bei der Chlorbereitung 718.
Nagai, Nagajosi, s. Ferd. Tiemann.
Nasse, Eisengehalt der Milz 671.
Nativelle, Ch., Digitalin 526.
Naumann, Al., Dissociation des Kupfervitriols 17. — Wärmecapacität der Gase 689.
Neesen, A., elastische Nachwirkung bei der Torsion 129.
— F., Anziehung und Abstossung durch Licht- und Wärmestrahlen 721.
Nelson, E., Methylhexylcarbinol 116.
Nencki, M., Guanidinderivate 51. — Harnfarbstoffe aus der Indigogruppe und Pankreasverdauung 54. — Indol 485. — Stickstoff- u. Eiweissgehalt der Frauen- u. Kuhmilch 664.
— s. W. Kühne.
Nessler, Kumysextract 640.
Neubauer, C., gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure 154. 504. — Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine 790.
Neumann, C., Weber'sches Gesetz, 561.
Nevole, Einw. von Zinkchlorid auf Gährungsbutylalkohol 581.
Newlands, J. A. R., Relationen zwischen den Atomgewichten der Elemente 594.
Newton, H. J., Entfernung des unterschwefligs. Natrons aus Papierbildern 509.
Nicol, C., Best. des Rohrzuckers 536.
Nienhaus, C., Verhalten von Alizarin gegen salpetrige Säure 501.
Nies, Aphrosiderit 127.
Niggeler, R., Harnfarbstoffe aus der Indigogruppe 246.
Nilson, L. F, Selenschlamm 49. — selenigsaure Salze 274. 403. — Valenz der seltenen Erdmetalle 449.
Nippoldt, W. A., Querschnitt von Blitzableitern 225.
Nobbe, Fr., Wurzelbildung der Nadelhölzer 613.
Noel, G., Anwendung besonderer Entwickler zur Belichtung 72.
Nölting, E., Brombenzolsulphosäure 451. — aromat. Sulphosäuren 469. — Isobrombenzolsulphosäure 469. — Constitution der Benzolderivate 569. 585. — Umwandlg. von Benzolsulphosäuren in Benzolcarbonsäuren 691.
— s. C. Wurster. — L. Klobukowski.
— u. C. Schöller, Amidobrombenzolsulphosäure 469.
— u. G. Wrzesinski, Para- u. Orthojodphenol 486.
Norblad, J. N., Amphidsalze des Vanadiums 274. — Salze der Vanadinsäure 388.
Norton, s. Hillebrand.
Nowak, J., s. J. Seegen.
Obach, E., Wirkung des elektrischen Stromes auf geschmolzene Amalgame und Legirungen 497.
Oberbach, A., unpolarisirbare Elektroden 321. — elektr. Leitungswiderstand der Luft 465. — Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten für Elektricität 642.
Obermayer, Abhängigkeit der inneren Reibung der Gase von der Temperatur 705.
Oechsner, W., Reduction des Aethylpropylketons 581.
Oglialoro, A, Cubebenöl 776.
Ommen, Reaction des Chloralhydrates auf Pfeffermünzöl 824.
Opl, Wesen des Chlorkalkes 328. 346.
Oppenheim, A., u. S. Pfaff, Schmelzp. der Anissäure 588. — Oxyuvitinsäure 662.
— u. M. Salzmann, Siedep. des Glycerins 99.
— s. C. L. Jackson.
Orlowsky, M., Sulphurylhydroxylchlorid auf Alkohole 259.
Orsat's Apparat zur Unters. der Rauchgase 666.
Oser, J., Gerbsäuren der Eiche 517.
Osipoff, Schwefelsäure auf Amylen 388. 722.
Osse, O., quant. Best. ätherischer Oele 600.
Ost, H., Verh. der Chlorsalylsäure, Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gegen schmelzende Alkalien 438. — Einw. von Natronhydrat auf Tyrosin 598.
— s. H. Kolbe.
Ott, Ad., Raffination des Rohpetroleums 104.
Pabst, Harn eines an Leukocythämie Erkrankten 535.
Pagel, F. A., Orthotoluidinsulphosäure u. deren Salze 355. — Nitrodiazoverbindung der Paramidoorthosulphotoluolsäure 356. — Umwand-

lung der Metabromorthosulphotoluolsäure in Orthokresolsulphosäure 407.
Palm, F., s. C. Liebermann.
Paquet, neues Aräometer 577.
Parnell, E. A., übermangans. Kali in volumetrischen Analysen 36.
Paschen, E., Verwerthung der Hohofenschlacken zu Bausteinen 168.
Pasteur, Alkoholgährung 185.
Paterno, Thymolderivate 324. 422.
—— u. Fileti, Kaliumxymolsulphat 340.
—— u. Spica, Paratolunitril 341.
—— s. G. Pisati.
Paulet, M., Zersetzung und Conservirung der Hölzer 121.
Pawlow, D., Darst. der Ketone 467.
Pawolleck, B., Substitutionsproducte der Citronensäure 772.
Pebal, L., Unterchlorsäure u. Euchlorin 449.
Pechar, J., u. A. Pees, Kohle aller Länder 80.
Peez, A., s. J. Pechar.
Peligot, E., Aufnahme von Mineralbestandtheilen durch die Zuckerrübe aus dem Boden 118. 424. — Potasche aus den Mineralbestandtheilen des Rübensaftes 168.
Pellagri, G., Darstellung von reinem Jodkalium 771.
Pellet, A. H., s. J. P. Champion.
Pelloccio, P., s. Brugnatelli.
Peltz, A., Klären der weingeistigen Schellacklösung 96. 109.
Penl, C., s. E. Linnemann.
Perkin, W. H., Propioncumarin 35. 181. — Dibromessig- und Glyoxylsäure 243. — Nitroalizarin 564.
Personne, Prüfung von Jodkalium 186. 510.
Pesci, L., Rolle des Eisenoxyds bei der Salpeterbildung 211.
Peters, Ed., Mount-Lincoln-Schmelzwerke 56.
Petersen, Th., substituirte Phenole 308.
Petrieff, W., Dibrommalonsäure 467.
—— u. Eghis, Reaction zwischen Natriumamalgam u. den neutralen Aethern mehrbasischer Säuren 213. — Bromoxybuttersäure 227.
Pettenkofer, v., Trinkwasser als Quelle der Typhusepidemien? 424.
Pfaff, E., Plasticität des Eises 481.
—— S., s. A. Oppenheim.
Pfandhauser, W., Versilberung nach dem Gewichte auf galvan. Wege 743.
Pfaundler, L., Wärme beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser 130. 609. — Kältemischungen 273. 738. — Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren 465. — ungleiche Löslichkeit der verschiedenen Flächen eines Krystalles 498. — Temperatur der Wasserdämpfe aus siedenden Salzlösungen 689.
—— u. L. Schnegg, Erstarrungstemperaturen der Schwefelsäurehydrate 257. 756.
Pfeffer, Entstehung hoher hydrostatischer Druckkräfte in Pflanzenzellen 678.
Pfund, P., Bleizuckerfabrication 520.
Phillips, J. A., Pseudomorphosen von der Gestalt des Orthoklas 552. 680.
—— S. E., condensirte Radicale 146.
Phipson, T. L., Schwefelweinsäure 116. — Melilotol 645.
Picard, Cl., Eisengehalt des Blutes 54.
Piccard, J., ätherisches Pappelöl 4. — Protamin, Guanin u. Sarkin 53. — Synthese des Anthrachinons 133. — Dinitrokresole 468. — Best. des Schmelzpunktes 481. — Verh. der Salicylsäure im Organismus 518.
—— P., Zuckerbildung bei einigen Seethieren 487.
Pick, S., Fabrication von Kalisalpeter 233.
Pieschel, F., Destillation der Dihydroxamsäuren 180.
Pillits, W., Bodenabsorption 342.
Pinchon, Erkennung verschiedener Fasern in Geweben u. Fäden auf chem. Wege 703.
—— A., Bürette für volumetrische Analysen 246.
Pinner, A., Brom auf Aldehyd 8. — Kohlenwasserstoff $C_8H_8$ 562. 756. — Einw. rauchender Salpetersäure auf Dichlorallylen 581. — Chlorakrylsäureäther 582. — Nebenproducte bei der Darst. von Crotonchloral 757.
Pisani, F., Meteorit aus Spanien 36.
Pisati, G., u. G. de Franchis, Ausdehnung des Phosphors 81.
—— u. E. Paterno, Brechungscoefficient des Cymols, Benzols und einiger Derivate des Thymols 81
Planitz, H. v. d., Salssäure auf Blei-Antimon-Legirungen 50. 290.
Planté, G., Bildung des Hagels 801.
Plattner, Fr., Entfuselungs- u. Klärungspulver für Liqueure 287.
Plehn, F, Best. der stickstoffhaltigen Bestandth. des Harns 473.
Ploss, P., Peptone 518.
Plugge, P. C., Best. der salpetr. Säure in Wässern 519.
Poehl, J. A., gerichtlich-chem. Expertise und Leichenverbrennung 217.
Poggendorff, J. C., elektroskopische Notiz 353. — Theorie der Elektromaschine 721.
Poirrier, A., Anilinfarbenfabrication 711.
Pollacci, E., Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure 674. — alkalische Sulphüre in Gewässern 360.
Ponomareff, J., Umwandlung des Persulphocyans 21. — Thiammelin 515.
—— s. de Clermont.
Popoff, A., Oxydation der α-Oxybuttersäure 406. — Sumpfgasfäulniss 470. — Einw. von Zinkmethyl auf das Chloranhydrid der Phenylessigsäure 502.
Port, Kohlensäuregehalt der Grundluft 454.
Potilizin, A., gegenseitige Verdrängung der Haloide 466.
Pott, Mengenverhältnisse der durch Respiration u. Perspiration ausgeschiedenen Kohlensäure bei verschiedenen Thierspecies 376.
—— E., Stärkemehlgehalt verschieden grosser Kartoffelknollen 715.
—— R., s. K. Weiske.
Precht, H., u. K. Kraut, Dissociation wasserhaltiger Salze 770.
Prehn, A., s. R. Fittig.

Prevost, E. W., Einw. von Chlor auf Acetamid 548. — Darst. des Epichlorhydrins 597.
Pringsheim, Absorptionsspectra der Chlorophyllfarbstoffe 81.
Priwoznik, E., s. A. Javorsky.
Prunier, Einw. von Chlor auf Isobutyljodür 499.
Paluj, J., Best. des mechanischen Wärmeäquivalentes 289. 529. 754.
Puschl, K., Verh. gesättigter Dämpfe 33. 449. Volumveränderung des Kautschuks durch Wärme 145. — latente Wärme der Dämpfe 209. — Modification der herrschenden Gastheorie 440. 456. — Dichtigkeitsmaximum des Wassers 545. — thermische Ausdehnungscoefficienten des Wassers 561.
Pyro, J., s. J. Leyder.
Quanten, E. v., Helmholz'sche Vocallehre 241. 337.
Quincke, G., elektrische Ströme; Beziehungen zwischen den elektrischen und capillaren Erscheinungen 1.
Raab, Alfr., Derivate des Cuminaldehyds 707.
— L., Darst. von Zinnober auf nassem Wege 259.
Rabe, J., Modification des Löthrohres 161.
Rabuteau, A., Magensaft 119. — Bestimm. der Chloride u. Chlorate 454. — Elimination der chlors. Salze aus dem Organismus 452. — Giftige Wirkung der Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$ 807.
Radominski, F., Monazit u. Xenotim 130.
Radziszewski, Br., Einw. von Schwefel auf Dibenzyl 501. — Desoxybenzoin 503.
Rakowski, P. v., u. W. Leppert, Hydrochinoncarbonsäure 503.
Ralfe, Abscheidung freier Säuren aus dem alkalisch reagirenden Blute 229.
Ramdohr, Gasfeuerung 800.
— L., Misch- und Filterapparat zum Entfärben von Paraffin 474.
Rammelsberg, Verh. des übermangans. Kalis beim Glühen, sowie gegen ätzende Alkalien; neues Mangansuperoxydhydrat 211.
Ramsay, W., Äthylunterschwefligs. Natron 627.
Randol, J., u. F. Fiedler, Condensator für Quecksilberdämpfe 455.
Raoult, F. M., Anwendung der Retortenkohle bei der Destillation der Schwefelsäure 18.
Raschette's Eisenröstofen 795.
Rath, G. vom, Schwefelgewinnung in Sicilien 14. — Minerale, Mittheilungen 505.
— s. A. Frensel. — G. Liebermann.
Rautert, A., Darst. schneeweisser Salicylsäure 391.
Raymond, Geglühtes Spiegeleisen statt Ferromangan beim Bessemern 480.
Redwood, Milchanalyse 232.
Regnauld, J., Kaliwasserglas in der Chirurgie 12. — einige physikal. Eigenschaften des Chinins 727.
Reichardt, E., Dextrin im Harne 53. — Aequivalentzahlen 113. — Darst. der Harnsäure aus Guano 307. — arsenhaltige rothe Tapetenfarbe 439.
— u. C. Erhart, Luft u. Wasser 246.
— u. Kayser, Pararabin 517.
Reichardt, s. Ad. Lieben.
Reichel, F. G., Schwefelverbindungen des Magnesiums u. Aluminiums 580.
Reimann, M., Aachener Indigo 750.
Reimer, C., s. F. Tiemann.
Reischauer, Ventilbürette 231.
Reiser, F., Hohofenbetrieb mit gasförmigem Brennstoff 777.
Reitlinger, Beschleunigung der Verdunstung durch Elektricität 689.
Rembold, O., Abkömmlinge der Ellagsäure 741.
Remi, N., Darst. des Dibromessigsäureäthyläthers aus Bromal 459.
Remsen, J., Ortho- u. Parasulphobenzoësäuren 563. — Einw. von Kalium auf bernsteinsaures Aethyl 787. — Bildung der Paratoluylsäure aus Paratoluolsäure 787. — Toluolsulphosäure 787. — Parasulphobenzoësäure 822.
— u. M. S. Southworth, Einw. von Ozon auf Kohlenoxyd 785.
Renard, A., elektrolytischer Sauerstoff auf Alkohol 115. 132. — Wirkung des elektrolyt. Sauerstoffs auf Glycerin 611.
Rennard, E., chem. Werthbest. des Pepsins 87.
Reoch, J, Constitution des Murexids 117.
Reuter, F., Monoäthylendinaphtyldiamin 152.
Reymann, S., Best. des Orcins in den Färbeflechten des Handels 455. — Vork. von Bromoform im käuflichen Brom 487.
Riban, J., Isomerie der Chlorhydrate $C_{10}H_{16}HCl$ 245. 531. — Camphene 530. — Umwandlg d. Laurineencamphers in Camphen u. umgekehrt 532. — isomere Kohlenwasserstoffe der Terebenreihe 690.
Richards, R. H., Wasserluftpumpe 33.
Riche, A., u. Ch. Bardy, Flammen des Schwefels u. deren Anwendung in der Photographie 130. — Auffindung von Methylalkohol im Weingeist 409.
Richter, V. v., Ueberführung von Amidoverbindungen in Bromverbindungen 786. — Substitutionsproducte des Benzols 787. — Einw. von Cyankalium auf halogensubstituirte Nitroverbindungen 787.
Rickler, H., Weinverbesserung und Weinschmiererei 138.
Riess, P., Spiel der Elektrophormaschine 145.
Rieux, du, u. Devilder, Bereitung von Leuchtgas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen 727.
Rigo, E., Luftcompressionsmaschine 81.
Riley u. Henley, Puddelöfen 121.
Rilliet, A., u. E. Ador, Constitution des Benzols 758.
Roberts, W. Ch, Silberkupferlegirung 405.
Rodwell, G. F., Wärme auf Jodsilber 114.
Röhrig, A., Zusammensetzung der in das Blut eingetretenen Nährfette 487.
Römer, P., Anwendung des künstl. Alizarins in der Türkischrothfärberei 672.
Roennefahrt, s. Ad. Claus.
Rohlack, Lupinenschrot als Waschmittel für Wolle 809.
Rohrbeck, H., u. Wislicenus, Methylacetessigester 661.
Rokitanzky, P., Einfl. des Chloralhydrates auf die Reizbarkeit des Nervensystemes 519.

Rommier, Dissociation des Kaliumsulphocarbonates 514.
—— s. David.
Rood, O. N., Schwingungen starrer Körper 353.
Rosenstiehl, A., Farbstoffe des Krapps 233.
Rosetti, F., Ströme der Elektrisirmaschinen 337.
Rotermund, H., Diphenylharnstoff aus Dibenzhydroxamsäure u. Ueberführung der Benzoësäure in Anilin 152.
Roth, G., s. Ad. Lieben.
Rothamstedt, s. Lawes.
Roucher, neue Reaction des Pfeffermünzöles 526.
Rozau, Raffiniren des silberhaltigen Werkbleies durch Wasserdampf 474.
Rozsnyay, M., neutrales gerbsaures Chinin 279. — Salicylsäure 280. — Hyalophotographie 383.
Rudneff, W., Reduction des Trichlormilchsäureäthers 324.
Rudolph, C., s. H. Hübner.
Ruge, C., s. A. Martin.
Rump, spec. Gew. u. Siedep. des Chloroforms 34.
Rust, Ph., Kitt für Bernstein 559.
Sabanejeff, A., Acetylenderivate 626.
Sabanin, A., u. N. Laskovsky, Einfl. des Lichtes auf die Bildung von Spaltungsproducten der Eiweissubstanzen bei der Keimung des Kürbis 789.
Sadtler, S. P., neue Entstehungsweise der Tartronsäure 321.
Sagumeni, A., Reduction des Benzoins 52. — Diäthylcarbobenzonsäure 227.
Saint-Pierre, C., u. G. Jeannel, Reaction des Schwefelkohlenstoffs 535.
Salet, G., Bildung von Jodsäure in jodhaltenden Flämmen 386. — Reduction der Jodsäure durch schweflige Säure 395.
Salkowski, E., Bildung des Harnstoffs im Thierkörper 183. — Verh. des Sarkosins im Thierkörper 505. — antiseptische Wirkung der Salicyl- u. Benzoësäure 664.
—— H., Nitrobenzoësäure 469. — Usninsäure 806.
Salomon, G., quant. Best. des Glykogens in der Leber 185.
Salvetat, Porcellanfabrication 168.
Salzmann, M., s. A. Oppenheim.
Santesson, G., Nitroverbindungen 581.
Sasse, E., die ellipsoidischen Schraubenbahnen der Atome u. Auferstehung der Alchymie 434.
Sauer, L., Sichtbarkeit ultravioletter Strahlen 705.
Saur, R., u. Wislicenus, Methyläthacetessigester 661.
Saytzeff, A., s. E. Wagner. — Kanonnikoff.
Schaak, F., Ableitungsstellen in telegraph. Leitungen 481. 674.
Schacherl, Einw. von Salzsäure oder eines Gemenges von Chlorkalium resp. Chlornatrium u. Schwefels. auf chlors. Kalium 674.
Schaer, Ed., Hämoglobin 199. — Veränderung der Eigensch. der Fermente durch Salicylsäure 584. — Salzsäurereaction bei der Prüfung des Arrow-Root 600. — Fälschung von Nelkenöl 701.
—— u. G. Wyss, Cubebencampher 292.
Schardinger, F., Nitroderivate des Anthraflavons 741.
Scheibler, C., gallertartige Ausscheidung bei der Saftgewinnung aus Rüben 164.
Scheid, s. Ad. Claus 151.
Scheiding, Fr., s. C. Liebermann.
Scheinberger, K., s. O. Merz.
Scheurer, Alb., Berlinerblau auf Geweben 71.
Scheurer-Kestner, A., Schwefelsäureanhydrid in den Röstgasen der Pyrite 402.
Schiff, H., Reactionen der normalen Nitrile 51. — Natur und Constitution der Gerbsäure 85. 181. — Berechnung der Kohlenstoffprocente älterer Analysen durch Correction 225. — Constitution des Chlorhydrates 338. — Dianilinhydrin 341. — Rufigallussäure 663. — Bleitetrachlorid u. Werthigkeit des Bleis 675. — das Benzolschema mit dreifacher Bindung der Kohlenstoffatome 706. — Siedepunkt des Parakresols 706. — Isomerien der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ u. s. w. 770. — Synthese geschwefelter Gerbsäuren 822.
Schiller, N., u. R. Colley, elektrodynam. Wirkung des Polarisationsstromes 561.
Schlösing, Absorption des atmosphärischen Ammoniaks durch die Pflanzen 5. — atmosphärisches Ammoniak 133. 167. — Vertheilung des Ammoniaks im Weltmeer 614.
Schlumberger, E., s. Wehrlin 37.
Schmidt, A., Fichtelit und Reten 453. — zur Kenntniss der Milch 310.
—— E., Chrysen 21. — Aloin der Barbados-Aloë 759. — Einw. von Schwefelwasserstoff auf Alkaloide 759.
Schmiedeberg, pharmakologisch-wirksame Bestandtheile der Digitalis purpurea L. 262.
—— O., u. E. Harnack, Constitution u. Darstellung des Muscarins 629.
Schnauss, J., Eisencarbolat 72. — photograph. Eigenschaften der Quecksilbersalze 185.
Schneebeli, H., zur Theorie der Orgelpfeifen 1. — Hipp'scher Fallapparat 33. — Anziehungs- und Abreissungszeit der Elektromagnete 481. — Anziehungs- u. Abstossungszeit der Elektromagnete 705.
Schnegg, E., s. Pfaundler.
Schneider, Unters. der Thermen von Trentschin-Teplitz u. der eugan. Thermen von St. Helena bei Battaglia 7.
—— R., neue Schwefelsalze 114. 371. — Silbernitrat auf Kupfersulphür 274.
Schnetzler, J. B., Einw. des Borax auf die Gährung 215. 423.
Schniewind, Melidopropionsäure 389.
Schober, J. B., Wasser des Uta'schen Mineralbades bei Amberg 646.
Schöller, C., s. E. Nölting.
Schöne, Em., atmosphärisches Wasserstoffsuperoxyd 49.
Schorlemmer, C., Chlorirung organischer Verbindungen 115. 482. — pensylvanisches Petroleum 115. 420. 482. — Methylhexylcarbinol 116.
Schott, O., Abkühlung des Glases; Hartglas 353. — chemische Vorgänge beim Schmelzen des Glassatzes 475. — Constitution des Glases

520. — Krystallisationsproducte des gewöhnlichen Glases 562.
Schrader, E., Phenolsulphosäure 502.
Schrage, F., Erkennung der Chinaalkaloide 54. Chininpräparate 119.
Schraube, C., Nitrosodimethylanilin 436.
Schreder, Jos., Zersetzung einiger Verbindungen aus der arom. Reihe durch chlors. Kalium u. Salzsäure 549.
Schreiber, P., Aneroidbarometer 145.
Schrodt, M., s. K. Weiske.
Schröckinger, v., Schraufit 645.
Schröder, H., Dissociationserscheinung an der Spaltungsfläche krystallisirter Hydrate 225. — Volumconstitution fester Körper 226.
— B., s. W. Weith.
Schrohe, A., s. R. Fittig.
Schuchardt, Vesczelyt 36.
Schüller, A., u. V. Wartha, Bunsen'sches Eiscalorimeter 705.
Schützenberger, P., Buttersäuregährung 153. 199. — Einw. von Baryt auf Eiweiss 423. 517. — Proteïnkörper 102. 279. 534. 614. 631. 648. 666. 681. 696.
— u. A. Bourgeois, Kohlenstoff des weissen Roheisens 387.
Schulz, J., s. K. Frühling.
Schulze, C. F., Löslichkeit des Borax und des Weinsteins in Glycerin 199.
— E., u. A. Ulrich, Selenodiglykolsäure 467. — die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Futterrübe 629. — Vork. von Betaïn in den Futterrüben 788.
— u. W. Umlauft, Asparagingehalt von Lupinenkeimlingen 809.
Schumann, C., Gährungsversuch 164.
Schuster, A., s. B. Stewart.
Schwarz, H., Phosphatdüngerfabrik in Graz 233. — neue Art Filtrirgestelle 721. — continuirliche Umbildung des Ammoniaks in Salpetersäure 721. — Darst von Phosphorkupfer 727. — Chromleim 728. — Pyrometer 801. — Beobachtungen beim Bessemern 809. — Dialysirung von Kuhharn 822. — Best. von Gold im Schwefelkies 824. — Theeinbest. 824. — Fledermausguano 825. — Copiren von Maschinen- und sonstigen Zeichnungen 828.
Schwarzenbach, V., Chemie der die Amidgruppe führenden Metallsalze 723.
Scolosuboff, D., Localisation des Arsens in den Geweben vergifteter Thiere 584.
Seculie, M , Interferenzerscheinung an unreinen Spiegeln 241.
Seegen, J., reducirende Wirkung von Zucker u. Harnsäure in der Kälte 361.
— u. J. Nowak, Ausscheidung von gasf. Stickstoff aus den im Körper umgesetzten Eiweissstoffen 325.
Seidel, Darstellung u. Verwendung des Ammoniaks 253. 270. — Cyamidokohlensäureäther 389.
Sell, E., Stickoxyd-Schwefelkohlenstofflicht zu photographischen Zwecken 17.
Selmi, F., Freiwerden von nascirendem Wasserstoff aus Schimmel- und Pilzvegetationen 102. — alkaloidartige Substanz in den menschlichen Verdauungsorganen 102. — Reagentien auf Alkaloide 680.
Senhofer, C., neue Naphtalinderivate 740.
— s. Barth.
Sestini, F., Rösten der Gespinnstpflanzen 233. — Einw. von Acetylchlorür auf Santoninsäure u. Santonin 645. — Löslichkeit des phosphors. Eisenoxyds 665.
— u. G. del Torre, Rückstände der Oel- und Weinbereitung 233. — Unters. italienischer Weine 248. — Traubensorten aus der Prov. Rom 278. — Stickstoffgehalt des verschimmelten Milchserums 629.
— M. Marro u. G. del Torre, Rübenculturversuche 278.
— M. Marro u. D. Misani, Futterkräuter der röm. Campagna 278.
Setschenow, J., Absorption der Kohlensäure durch Lösungen von neutralem phosphors. Natron 97. 466. — Kohlensäure auf Natriumacetat 406.
Seyffart, J., Guanolager in Peru 233.
Shuttleworth, E. B., Verfälschung des Pfeffermünzöles mit Ricinusöl und Weingeist 288. — Verfälschung von Portwein 512.
Sidot, Einfach-Schwefelkohlenstoff 610.
Siebel, J. F., Sodafabrication 88.
Siegfried, Hopfensurrogate 664.
Siemens, W., Legung submariner Telegraphenleitungen 545. — elektrisches Photometer 545. — elektrisches Pyrometer 642. — Leitungsfähigkeit des kryst. Selens 721.
— u. Halske, selbstregulirende elektrische Lampe für Wechselströme 81.
Sienier, A., jun., Methode der Seifenanalyse 8.
Siepermann, W., s. Fittig.
Sigel, O., s. E. Erlenmeyer.
Silber, A. M., verbesserter Argandbrenner für Gasbeleuchtung 30.
Siljeström, P. A., Mariotte'sches Gesetz 449.
Silva, R. D., einatomige Natriumalkoholate auf Campher 260. — reducirende Wirkung von Jodwasserstoff auf eigentl. u. gemischte Aether 611. — Jodwasserstoff auf Aceton 612.
Silvestri, O., eigenthüml. Mineral vom Aetna 791.
Simon, E., Huminsäure 422. — Verbindung der organ. Bodensubstanzen mit den Mineralien 423. — Humuskörper und ihre Beziehung zur Pflanzenernährung 787.
Sindermann, Leuchtgas aus Fäcalmasse 367.
Sire, G., Best. des Feingehaltes von Silberwaaren 344.
Skraup, s. Ad. Lieben.
Smit, J. A. R., Einw. des schwefligs. Ammons auf Nitrobenzol 805. — Einw. von Chlorschwefel auf Anilin 805.
— s. E. Mulder.
Smith, K. F., Zinkblende 36.
— J. L., Darst. von reinem kohlens. Natron, kohlens. Kali und absolutem Alkohol 103. — magnetische Anomalie des Eisenoxyds 147.
— L., Meteorit von Nash County 630. — Meteorit von Dickson 630.
Sokoloff, W., Best. der Blausäure bei Vergiftungsfällen 361.

Sokoloff, N., u. P. Latschinoff, Zersetzbarkeit des freien Diacetonamins 101.
Sonnenschein, F. L., Umwandlung des Brucins in Strychnin 215.
Soret, J. L., Diffractionsphänomene 721.
Southworth, M. S., s. I. Remsen.
Speck, G., Einfluss der Nahrung auf Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureausscheidung des Menschen, 181.
Spencer, J. A., Tonbad in concentrirter Form 461.
Spica, s. Colombo.
— s. Paterno.
Spring, W., Verh. des chlorigsauren Kalis zu Phosphoroxychlorid 18. — spec. Wärme der Körper 34.
Staedel, W., Reduction des Benzophenons 4.
Stahlschmidt, Constitution des Chlorkalkes 562.
— s. Landolt.
Stas, J. S., Chlor- u. Bromsilber 81.
Stefan, J., Gesetze der magnetischen u. elektrischen Kräfte in magnetischen u. elektr. Medien 65. 449. — scheinbare Adhäsion 241. — Wärmeleitung in Gasen 529.
Stefanelli, P., Erkennung eines Alkoholgehaltes im Aether 327. — Stickstoffgehalt wurmstichiger Hülsenfrüchte 376.
Steffen, W., Aetzstifte 103.
Steiner, A., Wirkung des Ammoniaks u. substituirter Ammoniake auf Knallquecksilber 390. — Wirkung des Phosphorwasserstoffs auf substituirte Essigsäurechloride 690. — Löslichkeit des Knallquecksilbers in Ammoniakflüssigkeit 706. — isomere Tribenzhydroxylamine 806.
— s. C. O. Cech.
Stenhouse, J., u. Ch. E. Groves, Einw. von Chlor auf Pyrogallol 548. 644.
Stern, G., Theorie der Schallbildung 721.
— H., Gewichte von Bergkrystall 161.
Stewart, G. C., Zuckerbestimmung 425.
— B., u. A. Schuster, magnetischer Kupferdraht 1.
Steyern, B. v., Gasgeneratoren u. Condensatoren zu Falun 104.
Stierlein, R., Erkennung der Farbstoffe des Weines 478.
Stock, F. K., u. E. Jack, Best. des Eisens in Pyriten 281.
Stöckhardt, A., schädliche Wirkung des Hüttenrauches und des Steinkohlenrauches auf das Pflanzenwachsthum 255.
Stöckmann, C., Zusammensetzung von Generatorgasen etc. 290.
Stolba, Kieselfluorammonium 370. — Rothholz als Indicator bei maassanalytischen Operationen 394. — Reaction auf Kaliumsalze 395. — Borfluorkalium 403. — Kieselflusssäure 419.
Streintz, H., Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten 17. 641.
Strohl, Best. des Zuckers im Harne 232.
Stutzer, A., Levulinsäure 357. — Rohfaser der Gramineen 503.
Suckert, s. Ad. Claus.
Tamm, Ad., Best. des Kohlenstoffs im Roheisen, Schmiedeeisen u. Stahl 263.
Tarschanoff, J., Gallenfarbstoffbildung 102.
Tawildarow, N., Bromderivate des Aethans 259.
Taylor, A. J., Nitro- u. Amidophenyl- u. Toluylsuccinimid 725.
Teat's rotirender Erzröstofen 521.
Tenac, van, Oellampe statt der Magnesiumlampe für photogr. Zwecke 287.
Terreil, A., Darst. reiner Nickelsalze 34. 146.
Thalen, R., isodynamische Flächen um einen Magnetstab 465.
Theegarten, A., Bereitung des selbstentzündl. Phosphorwasserstoffgases 258.
Thibault, Modification der Will-Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmungsmethode 553.
— P., Apparat zur continuirl. Darst. von Superphosphaten 410.
Thibaut, krystallisirtes Hyoscyamin 565.
Thiel, s. Ad. Claus.
Thiercelin, Gewinnung des Jods aus den natürlichen Phosphaten 70.
Thomas, J. W., die in den Kohlen von Süd-Wales eingeschlossenen Gase 409.
Thompson, E., s. E. J. Hourton.
Thomsen, J., thermochemische Untersuchungen 337. 434. 578.
Thorn, W., Best. organ. Stoffe in Knochenkohle mit Chamäleonlösung 474. — Reinigung der Schwefelsäure von Arsen 710.
Thorpe, T. E., spec. Volumen flüssiger Verbindungen 241.
Thudichum, Bilirubin 36. — Constitution des Gehirns 408.
Thum, F. A., Glaszinkofen für Blendeverhüttung 23. — Galvanisiren des Eisens 144. 158. — Zinkindustrie 743. — Bleihüttenwesen zu Cartagena 743.
Thurston, eigenthüml. Verhalten des Schmiedeeisens 524.
Tieftrunk, F., gasdichter Stoff 584.
Tiemann, F., u. C. Reimer, Vanillinsäure 391. — Zuckervanillinsäure 392. — synthetische Bildungsweise des Vanillins 691. — Coniferylalkohol 692.
— u. W. Haarmann, quantit. Best. des Vanillins in der Vanille 666.
— u. B. Mendelsohn, Bestandtheile des Holztheerkreosots 692.
— u. Nagajosi Nagai, Einw. von Essigsäureanhydrid auf Coniferin 693.
Tilden, W. A., Chlornitrosyl auf organ. Körper 421. 611. — Kirschlorbeeröl 742.
Tissandier, G., Staubkörperchen und Salze im Schnee 119. — Best. der Kohlensäure in der Luft 343. — Luftfahrt des Ballon Zenith am 15. April 1875 351.
Töpler, A., Best. des Diamagnetismus 337.
Tollens, B., Parabansäurehydrat 152. — Oxydationsproducte des Akroleïnbromids durch Salpetersäure 805. — Schmelzp. der $\beta$ Dibrompropionsäure 805.
— s. A. v. Grote. — s. W. Kirchner.
Tollinger, J., Wärmeerscheinungen beim Lösen des salpeters. Ammoniaks in Wasser 753.
Tomlinson, Ch., Einfl. fester Körper auf die Entbindung von Gasen aus Flüssigkeiten 401. — Sieden von Flüssigkeiten 593.

Tommasi, D., Quelle des Magnetismus 481. 752.
Topsoe, H., zur krystallograph. Kenntniss der Erdmetalle 274.
Torre, G. del, s. F. Sestini.
Traube, M., Wachsthum der Hefe 102. — Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien 775. — sauerstoffübertragende Wirkung der Bakterien 787.
Trentinaglia, A. v., latente Schmelzwärme des unterschwefligs. Natrons 802.
Tribe, A., s. J. H. Gladstone.
Troost, L., u. P. Hautefeuille, Auflösung von Wasserstoff in den Metallen u. Zersetzung des Wassers durch Eisen 322. — manganhaltiges Roheisen 386. — calorim. Unters. der Carbüre des Eisens und Mangans 401. — Siliciumverbindungen des Eisens u. Mangans 609.
Tropp, J., Campher des Ledum palustre 393.
Troschke, H., s. C. Liebermann.
Truchot, P., Gefässe aus böhmischem Glase bei der Analyse 37.
Tschermak, G., Bildung der Meteoriten 453. 743.
Tscherniak, J., Methylnitrolsäure 162. — Nitroverbindungen 450.
Tunbridge, J., Reagens bei der Amalgamation 56.
Uchatius, Fr. v., Stahlbronze 23.
Ulex, Kalisalpeter aus Chili 34. — Bestimm. des Jods im Kupferjodür 87. — Chloroform 103.
Umlauft, W., s. E. Schulze.
Uppenkamp, J., Derivate des secundären Hexylalkohols 149.
Urban, E., Einw. von Phosphorpentoxyd auf Allylalkohol 659.
Urich, A., s. E. Schulze.
Uslar, G. v., Wismuth in Mexico 252.
Veltmann, W., Theorie der Influenzmaschine 754.
Viedt, C. H., Gold- und Silbertinten 496. — schwarze Schreibtinten 536. 568. — Stiefelwichsen, -lacke u. -salben 584 — Nussbaumbeize für helle Hölzer 624.
Vierordt, K., Anwendung der Spectralanalyse bei den Titrirmethoden 473.
Vieth, P., β-Naphtoësäure 759.
Vignon, L., Mannitäther u. Manniton 292.
Viollette, Ch., Vertheilung des Zuckers in der Zuckerrübe 164. 447. — Verbesserung der Qualität der Zuckerrübe 164. — Einfl. des Abblattens der Zuckerrüben auf deren Wachsthum 807.
Völcker, Aug., Zusammensetzung der Drainwasser 621.
Völker, O., s. Ad. Lieben.
Vogel, Aug., Aschengehalt der Weinsäure und Traubensäure 50. — Hopfenprobe 247. — Salicylsäure u. Keimung 311.
— H., chem. Wirkung des Sonnenspectrums auf Silberhaloidsalze 1. — Spectrum der Sell'schen Schwefelkohlenstofflampe 161. — Wirkung von Farbstoffen auf die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten 178. — Apparat zum Photographiren von Spectren 225. — photogr. Spectralbeobachtungen 754. — spectroskop. Unters. des Lichtes der blauen Grotte auf Capri 737. — Absorptionsspectren verschiedener Farbstoffe 776.
Vohl, H., Kohlenoxydgehalt des Tabakrauches 199. — Fischguano 325. — Bestandtheile der Birresborner Mineralquelle 473.
Voit, C., Bedeutung des leimgebenden Gewebes für die Ernährung 245.
— u. L. u. J. Forster, Best. des Wassers 792.
Volhard, J., Methylaldehyd und Ameisensäuremethylester 259. — verbesserter Erdmann'scher Schwimmer 294. — Absorption des Ammoniaks 326. — verbessertes Chlorcalciumrohr 353 — Zusammensetzung des Schwefelwassers von Bir Keraui 743.
Volkhausen, L., s. C. Engler.
Volkmer, O., Wasser des k. k. Artilleriearsenals in Wien 488.
Vollmann, J., Puddelprocess 104.
Vorster, F., Functionen des Gloverthurmes 344.
Vrij, J. E. de, amorphes Alkaloid in den Chinarinden 118.
Vulpius, G., über die Alchemisten 705. 721.
Wachendorff, C., nitrirte Benzylchloride 690.
Wagner, japanischer Lack 795.
— Aug., Einfl. verschiedener Lösungen auf das Rosten des Eisens 728.
— P., Modification des Knop'schen Azotometers 184. — Stickstoffgehalt des käuflichen Kalis, Natrons und Natronkalkes 290. — Werth von Petroleum u. Steinkohlentheer zur Gaserzeugung 605.
— R., Glaubersalzglas 137. — Salicylsäure in chemisch-technol. Beziehung 544. — Naphtalin u. Petroleum als Ersatz für Cannelkohle bei der Gasfabrication 575 — Beseitigung des Arsens aus der Schwefelsäure 722. — Verwendbarkeit des Broms in der Hydrometallurgie, der Probirkunst und der chem. Technologie 711. 796. — die gefärbten Resorcinderivate 825.
— W., Wirkung der Salicylsäure als Medicament 375.
— E., u. A. Saytzeff, Synthese des Diäthylcarbinols 50. 149.
Waldner, H., elektrische Fallmaschine 337.
Waldschmidt, E., u Wislicenus, α-Aethyl-β-Oxybuttersäure 661.
Wallach, O., Trennung der Aethylbasen mittels Oxaläther 467. — Einw. von Kaliumcyanat auf Chloralhydrat 756.
— u. A. Boehringer, sauerstofffreie Basen 116.
— u. L. Claisen, Oxydation einiger stickstoffhaltiger organ. Verbindungen 723.
—, u. Th. Heymer, phenylirte Phosphorsäuren 725.
— M. Hoffmann und Th. Huth, Phosphorpentachlorid auf Säureamide 260.
Wanklyn, Alfr., Auffindung von Alaun im Brode 231.
Warburg, E., s. A. Kundt.
Warder, R. B., Phenylenharnstoff 708.
Warner, Process zur Roheisenreinigung 344.
— u. Cowan, selbstregulirende Gasmesser 727.
Wartha, V., s. A. Schüller.
Wattenberg, Abkömmlinge der Paranitrosalicylsäure 723.
Watts, W. M., Kohlenstoffspectrum 65. 145. — neues Mikrometer 754.

Weber, Ad., Derivate des Dimethylanilins 488.
— s. Weith.
— H., Galvanometer 241.
— H. F., spec. Wärme von Kohlenstoff, Bor u. Silicium 337.
— R., Einfluss farbigen Lichtes auf die Assimilation u. Vermehrung der Aschenbestandtheile in Erbsenkeimen 293.
— W., Bewegung der Elektricität in Körpern von molecularer Constitution 737.
Wehrlin u. E. Schlumberger, ferrocyanwasserstoffsaures u. ferridcyanwasserstoffs. Anilin für Anilinschwarz 37.
Weidel, Cinchonin 36.
Weidenbusch, H., Salicylsäure in der Kellerwirthschaft 296.
Weinmann, Bildung von Ammoniak aus atmosph. Stickstoff 580.
Weinzierl, J., abnorme Salzgehalte in Zuckerrüben 787.
Weiske, H., Xanthin u. Harnsäure im Harn eines kranken Schafbockes 472. — Zusammensetzg. der Knochen bei verschiedener Ernährung 550. — Verwendung der Salicylsäure beim Titriren 599.
— K., M. Schrodt, R. Pott u. O. Kellner, Einfl. des Scheerens bei Schafen auf Verdaulichkeit des Futters u. Stickstoffumsatz; Wirkung von Arsenikbeigaben auf Futterausnutzung u. Stoffwechsel 708. 761. 777.
Weiskorb, P., grüne Bronzirung auf Eisen 528.
Weisskopf, P., Galvanisiren auf Glas u. Porcellan 431.
Weith, Darst. des Chlorcyans 67.
— W., Prüfung auf primäre Amine 378. — Methylalkohol auf Salmiak 405.
— u. R. Ebert, Constitution des Tetraphenylmelamins 598.
— u. A. Landolt, Senföl gegen Kupferpulver 69. — Synthese aromatischer Säuren 484.
— u. B. Schroeder, neues Triphenylguanidin 275.
— u. Ad. Weber, Bildung von salpetrigs. Ammoniak 66.
Welkome, H. S., Chloralkalien als Reagentien auf Morphin u. andere Alkaloide 263.
Weppen, H., Bildung des Kermes 377.
Werncke, A., maassanalyt. Best. der Molybdänsäure 326.
Wernicke, Absorption u. Brechung des Lichtes 465.
Weselsky, P., Jodsubstitutionsproducte 34. — Diazoverbindungen aus der Phenylreihe 152. — salpetrige Säure gegen Phenol 163. — Derivate des Phloroglucins 613.
Whewell, G., Prüfung auf Carbolsäure 281.
Wibel, F., Leuchten und Nichtleuchten kohlenstoffhaltiger Flammen 226.
Wichnegradsky, A., Condensation des Isoamylens zu Diisoamylen 323. — drei neue Pinakoline 406. 627.
Widnmann, E., Nitrobenzoësäure 357.
Wiedemann, E., Leitungsfähigkeit der Haloidverbindungen des Bleies 241.
— G., Dissociation der wasserhaltigen Salze 113.
Wiederhold, E., Eisenfirniss 512.
Wiegand, s. Ad. Claus.
Wiesener, J., Strahlen des Lichtes, welche das Xanthophyll der Pflanzen zerlegen 113.
Wiesinger, H., s. H. Hübner.
Wiesner, Jul., ausländ. vegetabilische Faserstoffe auf der Wiener Ausst. 9.
Wildt, E., Resorption u. Secretion der Nahrungsbestandtheile im Verdauungskanale des Schafes 40. 57. 72.
Willgerodt, C., Alizarin u. Oxyanthrachinon 744.
— s. Ad. Claus.
Williams, J., salicyls. Methyläther oder künstl. Gaultheriaöl 214. — tausendtheilige Thermometerscala 401.
— W. M., Schweissen des Eisens 160. 176. 189.
Williamson, R., Metallderivate des Cumarins 564.
Willm u. Ch. Girard, Producte der Einw. von Oxalsäure auf Diphenylamin 612.
Wimmer, Fr., Hunt- u. Douglaskupferprocess 38.
Windakiewicz, Ed., Petroleumgewinnung in Galizien 16. — Einfuhr fremden Petroleums, Erdpeches etc. nach Oesterreich 23. — Vork. von bituminösem Schiefer in Galizien 495.
Winkelmann, A., Wärmeleitungsvermögen von Flüssigkeiten 129.
Winkler, Cl., Löslichkeit des legirten Platins in Salpeters. 162. — zur Bestattungsfrage 343. — Trennung des Zinns von Antimon u. Arsen 535. — Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid 755.
Wislicenus, J., Aethylenmilchsäure 722. — zwei isomere Aethylacetbernsteinsäureester 722.
— s. F. Zeidler, L. Ehrlich, H. Rohrbeck, E. Wahlschmidt, R. Saur, M. Conrad, F. Herrmann, F. W. Homann.
Witt, Croissant u. Bretonnière'sche Farbstoffe 71.
— O. N., 1,3 Dichlorbenzol 52. 195. — Dichlornitroanilin 470. — Diphenylnitrosamin 564. — Additionsproducte aromatischer Amine; Darst. gechlorter Aniline 724.
Wittenström, C., Schweissofen mit Gasfeuerung u. Regeneratoren 410. 795.
Wittich, v., Leberglykogen 184.
Wittstein, G. C., Löslichkeit der kohlensauren Magnesia in bors. Alkalien 119. — Unters. des Bieres 119. — Best. des Arsens resp. der Arsensäure 136. — Prüfung des Kaffees 136. — vortheilhafte Gewinnung der Pikrinsäure 560. — Best. des Abdampfrückstandes eines Wassers 567. — Unters. fossiler Kohlen für praktische Zwecke 327. — chem. Analyse des Graphits 377. — chem. Analyse der Pottasche 568.
— C. Harz u. v. Gietl, Cotorinde 679.
Witz, G., Best. der essigs. Salze u. der Essigsäure 8. — Anilinschwarz gegen Uebermangansäure 201. — Unterscheidung der Alizarin- u. Purpurinfarbstoffe auf Baumwolle 784.
Wolff, C. H., Best. der Schmelztemperatur organischer Körper 433. 439.
— E., das Leuchtgas als Küchenbrennstoff 727.
— G., australisches Zinn 104.
Wolters, J., Bemerkungen über das Puddeln 749.
— W., Treiben des Cämentes 89.

Wreden, F., Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Toluol 502.
Wright, A. W., Spectrum des Zodiakallichtes 353. — Unters. der aus einem Meteoreisen von Jowa extrahirten Gase 645
— C. R. A., Beziehungen zwischen Affinität u. Structurformeln 81.
— u. G. H. Beckett, Einw. organischer Säuren und deren Anhydride auf natürliche Alkaloide 36. 180. 181. 549. 645. — Narcotin, Cotarnin u. Hydrocotarnin 422. 618.
— s. G. H. Beckett.
Wrigthson, T., Gichtaufzug für Hohöfen 795.
Wroblevsky, E., Synthese des Metaäthyltoluols 68. — isomere Bromnitrotoluole 451. — Benzolderivate 469.
Wrzesinski, G., s. E. Nölting.
Wüllner, A., Ausdehnung des Quecksilbers 17.
— W., Gasspectren 161.
Wurster, C., Constitution der zweifach substituirten Benzole 292.
— C., u. E. Nölting, Constitution einiger substituirter Benzole 21.
Wurtz, Aldol 596.
— H., Eames' Schweissofen 795.
Wyss, G., s. Ed. Schaer.

Zeidler, O., Verh. des Anthracens gegen Jod u. Quecksilberoxyd 740.
— F., s. Ad. Lieben.
— u. Wislicenus, Allylacetessigester 661.
Zeller, A., u. G. Hüfner, Darstellung des Glykols 388.
Zenger, H., Jod und Brom in den Süsswasserpflanzen 229.
Zepharovich, v., Arsenkrystalle 69. — Aragonit u. Arsenkrystalle 281.
Zimmermann, C., Constitution des Phosphorigsäureäthylesters und der phosphorigen Säure 132.
Zincke, Th., Orthobrombenzoësäure 4. — Reductionsproduct der Benzoylisophtalsäure 276.
— s. C. Forst.
Zinin, N., Derivate des Lepidens 485.
Zinno, S., Einw. des unterchlorigs. Calciums auf lösliche Cyanüre 625.
Zöller, Th., u. E. A. Grete, xanthogens. Kalium als Mittel gegen Phylloxera 519.
Zöllner, F., Elektrodynamik 321.
Zürn, Salicylsäure in der Veterinärpraxis 376.
Zulkowsky, K., u. E. König, Charakter einiger ungeformten Fermente 276. 760.
— s. Arzberger.

LEIPZIG,
DRUCK VON GIESECKE & DEVRIENT.

Feb. 8

No. 1. **Chemisches** 6. Januar 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die neueren ausländischen vegetabilischen Faserstoffe, welche auf d. Wien. Weltausstellung vertreten waren, von Jul. Wiesner. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**Ch. Montigny,** Die Häufigkeit der *Farbenveränderungen beim Funkeln der Sterne* steht gewöhnlich in Beziehung zur spectralanalytischen Beschaffenheit ihres Lichtes. (Pogg. Ann. **153.** 277.)

**C. Braun,** Ueber *Nadel-Inclinatorien.* (Pogg. Ann. **153.** 298.)

**H. Herwig,** Ueber die Frage der *Fortpflanzungsdauer magnetischer Fernwirkungen.* (Pogg. Ann. **153.** 250.)

**L. Külp,** Ueber die *Inductions-Wirkungen* von ungleich harten Magnetstäben. (Pogg. Ann. **153.** 315.)

**G. Quincke,** Ueber *elektrische Ströme* bei ungleichzeitigem Eintauchen zweier Quecksilberelektroden in verschiedene Flüssigkeiten. Anhang: Ueber die angeblichen Beziehungen zwischen den *capillaren und elektrischen Erscheinungen.* (Pogg. Ann. **153.** 161.)

**H. Schneebeli,** Zur Theorie der *Orgelpfeifen.* (Pogg. Ann. **153.** 301.)

**B. Stewart** und **A. Schuster,** Vorläufige Experimente an einem *magnetischen Kupferdrathe.* (Pogg. Ann. **153.** 205.)

### 2. Allgemeine Chemie.

**H. Vogel,** Ueber die chemische Wirkung des *Sonnenspectrums auf Silberhaloidsalze.* Ueber die in dieser Abhandlung enthaltenen Untersuchungen hat Vf. früher im Einzelnen bereits zu wiederholten Malen vorläufig Bericht erstattet (C.-Bl. 1872. 795; 1873. 187; 1874. 49. 561). Der erste Theil der Arbeit handelt über die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze für die sogen. chemisch unwirksamen Farben; der zweite Theil über die Steigerung der Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze für gewisse Farben durch beigemischte Absorptionsmittel; der dritte Theil über die Wirkung der Pigmente und Gläserfarben und die Beziehungen zwischen chemischer Lichtwirkung, Absorption und anomaler Dispersion. Die Resultate sind folgende: 1. Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber sind nicht blos für die stark brechbaren, sondern auch für die schwach brechbaren Strahlen des Sonnenspectrums empfindlich, für letztere jedoch in erheblich geringem Grade. 2. Die Empfindlichkeit der Silberhaloidsalze für verschiedene Spectralfarben hängt nicht allein ab von ihrer optischen Absorptionsfähigkeit für die betreffenden Strahlen, sondern auch von der optischen Absorptionsfähigkeit beigemischter Körper. 3. Farbige Körper, die den photographischen Reductionsprocess befördern und gewisse Spectralfarben absorbiren, steigern, in geeigneter Weise angewendet, die Empfindlichkeit des Silbersalzes für die absorbirten Strahlen in erheblichem Grade. Dadurch ist man im Stande, die Empfindlichkeit der Silbersalze für rothe, gelbe und grüne Strahlen sehr bedeutend zu erhöhen. 4. Mischungen verschiedener Farbstoffe wirken wie ihre Einzelbestandtheile zusammengenommen. 5. Auch gewisse farblose Körper (z. B. salpetersaures Silber, Morphin), welche den photographischen Reductionsprocess befördern, modificiren die Farbenempfindlichkeit der Silbersalze in sehr

merklicher Weise. 6. Die photographische Wirkung absorbirender Stoffe steht in einer gewissen Beziehung zur anomalen Dispersion, indem gleichzeitig mit der Erhöhung oder Verminderung des Brechungsindex die Empfindlichkeit steigt oder sinkt. Völlig indifferente Körper, die den Brechungsindex beeinflussen, z. B. Collodion, verrücken daher mit dem Absorptionsstreifen auch den Ort der stärksten photographischen Wirkung. 7. Das von Farbenpigmenten reflectirte Licht zeigt eine von den Spectralfarben erheblich verschiedene Wirkung, die nicht allein veranlasst ist durch die optische Zusammensetzung der Pigmentfarben, sondern auch durch ihre bedeutend geringere Helligkeit. Deshalb üben rothe und gelbe Pigmentfarben auf photographische Platten, die für spectrales Grün, Gelb und Roth kräftig empfindlich sind, nur eine schwache Wirkung aus. (Pogg. Ann. **153**. 218.)

## 3. Anorganische Chemie.

**L. Carius**, *Oxydation des Ammoniaks durch Ozon.* Diese hat Vf. auf verschiedene Weise ausgeführt. Er fand, dass die Angabe von Baumert, die beim Zusammentreffen der Gase auftretenden Nebel enthielten salpeters. Ammonium, allerdings völlig richtig sei, dass aber auch salpetrigs. Ammonium und *Wasserstoffsuperoxyd* bei der Reaction entstehen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1481.)

**A. Bannow**, Ueber die *Darstellung gasförmiger Jodwasserstoffsäure.* Man lässt auf rothen Phosphor, der sich in einer tubulirten Retorte befindet, durch einen Tropftrichter eine Lösung von 2 Thln. Jod in einen Theil Jodwasserstoffsäure von 1,7 tropfen. Die Entwickelung findet Anfangs ohne äussere Wärmezufuhr Statt. Nachdem Alles eingetragen, unterstützt man die Reaction durch gelindes Erwärmen. Zweckmässig wählt man die Verhältnisse so, dass Jod und Phosphor nach der Formel $P_8J_5$ aufeinander einwirken. Wenn man mit dem Erwärmen etwas zu früh beginnt, so beobachtet man eine ziemlich bedeutende Sublimation von *Jodphosphonium*, dessen Bildung auf diese Weise wohl am bequemsten in einer *Vorlesung* zur Anschauung zu bringen wäre. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1498.)

**C. Jehn** u. **H. Hinze**, Ueber eine interessante *Oxydation des metallischen Aluminiums.* Vor Kurzem hatten die Vff. Gelegenheit, eine merkwürdige und vielleicht einzig in ihrer Art dastehende Oxydation zu bemerken. Ein Stück Aluminium wurde stark auf weissem, weichem Leder gerieben, welches zur Umhüllung einer Quecksilbersendung gedient hatte und in Folge dessen damit imprägnirt war. Die geriebene Metallfläche erwärmte sich, wurde matt und nach wenigen Augenblicken wuchsen aus derselben weissliche, allmälig ca. 3 Mmtr. hoch werdende Wulste heraus, die sich bei der Untersuchung als reine Thonerde erwiesen. Aluminium für sich ohne Quecksilber gerieben oxydirte sich nicht. Diese Oxydationserscheinung dürfte sich sehr als interessanter *Vorlesungsversuch* empfehlen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1498.)

**W. Müller**, *Reduction der Metalloxyde* durch Wasserstoff und die Anwendung derselben für die Unterscheidung und *quantitative Bestimmung der Metalle.* In einer früher (Pogg. Ann. **136**. 51) veröffentlichten Reihe von Versuchen hatte Vf. gefunden, dass die Reduction der Oxyde vom Platin, Golde, Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Antimon, Arsen, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan durch Wasserstoff in einer bestimmten Abhängigkeit steht zu der Temperatur, insofern jedes Oxyd von einem gewissen Wärmegrade an aufwärts die Einwirkung des Wasserstoffes deutlich erkennen lässt. Dieser Wärmegrad, bei demselben Oxyde in allen Versuchen constant befunden, war für jedes einzelne unter den untersuchten ein anderer und liess sogar mit Bestimmtheit verschiedene Modificationen desselben Oxydes (beim Quecksilber und beim Zinn) von einander unterscheiden. Schon damals wurde die Frage erörtert, ob es nicht möglich wäre, durch Festhalten der Temperatur auf einer bestimmten Höhe in einem Gemenge mehrerer Oxyde die einzelnen Bestandtheile desselben quantitativ zu bestimmen. Auch wurden schon als Hindernisse für dieses Verfahren zwei Umstände hervorgehoben. Ein Mal war bei einigen Oxyden ohne erhebliche Steigerung der Temperatur über den Punkt der ersten Einwirkung hinaus das Ende der Reaction nur nach langer Zeit zu erreichen und dann war die Reductionstemperatur eines Oxydes durch die Vermengung mit anderen Stoffen oft erheblich verändert. Es ergab sich somit die Nothwendigkeit, jede einzelne der hier möglichen Analysen einer genauen Prüfung zu unterziehen. Diese weit über Erwarten zeitraubende Arbeit hat Vf. jetzt ausgeführt und giebt darüber einen ausführlichen Bericht (Pogg. Ann. **153**. 321), sowie einen kürzeren Auszug. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1515.)

## 4. Organische Chemie.

**V. Meyer** und **J. Locher**, Ueber die *Pseudonitrole.* Die Vff. haben früher (C.-Bl. 1874. 449) das Verhalten des *Pseudonitropropans*, des einzigen bisher bekannten secundären Nitrokörpers, gegen salpetrige Säure studirt und mit dem der primären Nitrokörper (C.-Bl. 1874. 323. 391) verglichen. Man erhält hier keine Nitrosäure, sondern einen von sauren

Eigenschaften völlig freien Körper, den die Vff. *Propylpseudonitrol* nennen und welcher nach der Gleichung

$$CH_3—CH(NO_2)—CH_2+HONO=H_2O+CH_3—C(NO)(NO_2)—CH_3$$

entsteht. Um zu versuchen, ob diese Reaction eine allgemeine ist, haben die Vff. einen weiteren secundären Nitrokörper nach dieser Richtung hin untersucht, nämlich das secundäre Nitrobutan, erhalten aus dem aus Erytrit entstehenden secundären Jodbutyl durch Einwirkung von Silbernitrit. In der That verhielt sich das secundäre Nitropopan ganz analog. Man erhielt *Butylpseudonitrol* nach der Gleichung

$$CH_3—CH_2—CH(NO_2)—CH_3+HONO=H_2O+CH_3—CH_2—C(NO)(NO_2)—CH_3,$$

welches mit dem Propylpseudonitrol grosse Aehnlichkeit besitzt und mit diesem vor allem die auffallende Eigenthümlichkeit theilt, nur im festen Zustande weiss, im flüssigen dagegen immer blau zu erscheinen. Beim Erwärmen schmilzt es zu einer Flüssigkeit von der Farbe des Kupferlasur. Einige Zeit der Schmelztemperatur ausgesetzt zersetzt es sich unter Gasentwickelung; kühlt man aber die blau geschmolzene Masse rasch ab, so erstarrt sie zu einer weissen Krystallmasse. Dieselbe Farbenwandlung zeigt sich im Verhalten der Substanz gegen Lösungsmittel. In Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, löst sie sich leicht in kaltem Chloroform mit tiefblauer Farbe und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten in weissen, durchsichtigen Prismen wieder ab. Alkohol und Aether lösen in der Kälte nur wenig und färben sich daher, auf die Substanz gegossen, nur hellblau; bei gelindem Erwärmen lösen sie die Substanz indess reichlich mit intensiver Farbe; auch aus diesen Lösungsmitteln erhält man beim Verdunsten die Substanz wieder vollkommen weiss, immer aber mit merklichem Verluste, indem ein Theil der Substanz in der Auflösung sich zersetzt und mit dem Dampfe des Lösungsmittels sich verflüchtigt. Die Substanz besitzt einen stechenden Geruch, genau wie das Propylpseudonitrol, und man sieht, dass sie mit diesem überhaupt in jeder Beziehung die grösste Aehnlichkeit zeigt; die einzigen bemerkbaren Unterschiede sind die der Zusammensetzung und des Schmelzpunktes. Propylpseudonitrol schmilzt bei 76°, während der Schmelzpunkt des Butylpseudonitrols 58° ist; dieser wurde für Präparate verschiedener Darstellung und für die amorphe, wie die aus Chloroform umkrystallisirte Substanz constant gefunden. (Ber. Chem. Ges. 7. 1506.)

Ein späterer Artikel der Vff. handelt von der *Constitution der Pseudonitrole*. (Ber. Chem. Ges. 7. 1613.)

**M. Grodzki** und **G. Kraemer**, Mittheilungen über *rohen und reinen Holzgeist*. Ausser Aceton, Methylacetat und Methylalkohol haben die Vff. auch noch, wie bereits Abonheim (C.-Bl. 1874. 755) Allylalkohol darin nachgewiesen. Hieran knüpfen die Vff. Mittheilungen über Versuche, welche sie in Bezug auf die von Krell angegebene Methode für Ermittelung des Methylalkoholgehaltes im käuflichen Holzgeiste (C.-Bl. 1874. 73) angestellt haben. (Ber. Chem. Ges. 7. 1492.)

**A. Pinner**, Einwirkung von *Brom auf Aldehyd*. Brom wirkt auf reinen Aldehyd mit ausserordentlicher Heftigkeit ein. Die Reaction geht glatt und ruhig von Statten, wenn der Aldehyd, der freilich in Form von Paraldehyd zur Anwendung kommen muss, verdünnt wird, am besten mit Essigäther. Die Reaction hat ihr Ende erreicht, wenn 3 Mol. Brom zum Aldehyd getreten sind. Das Product der Einwirkung ist verschieden je nach der Menge Brom, die zur Anwendung gekommen ist; in jedem Falle ein Bromsubstitut des gewöhnlichen, nicht des Crotonaldehyds. In ganz reinem Zustande hat Vf. bis jetzt nur *Dibromaldehyd* und *Bromal* auf diese Weise erhalten. Monobromaldehyd scheint durch die in der Reaction entstehende Bromwasserstoffsäure zum grösseren Theile zerstört zu werden. *Dibromaldehyd* $C_2H_2Br_2O$ entsteht bei Anwendung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Aldehyd als Hauptproduct. Es ist im reinen Zustande eine farblose, bei 140—142° siedende, dem Bromal ähnlich riechende Flüssigkeit, in Wasser unter starker Erwärmung sehr leicht löslich und damit ein Hydrat von der Formel $C_2H_2Br_2O+H_2O$ gebend. Längere Zeit mit überschüssigem Wasser in Berührung geht die Verbindung in Paradibromaldehyd, $3C_2H_2Br_2O$ über, welche Umwandlung auch schon der reine Dibromaldehyd nach längerer Zeit erleidet. Starke Basen zersetzen Dibromaldehyd in einer Weise, die Vf. noch genauer durch Versuche festzustellen gedenkt. Mit Blausäure vereinigt er sich sehr leicht zu dem Additionsproducte $C_2H_2Br_2O+HCN$, welches ein syrupdickes Oel bildet und mit nicht zu starker Salzsäure gekocht allmälig in *Dibrommilchsäure*, $C_3H_4Br_2O_3$, übergeht. Endlich erwähnt Vf. noch der ausserordentlich stark ätzenden Wirkung des Dibromaldehyds auf die Haut. — *Tribromaldehyd, Bromal*, $C_2HBr_3O$, erhält man, wenn man 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Aldehyd anwendet. Es ist das gewöhnliche schon von Löwig aus Brom u. Alkohol dargestellte Bromal. Mit Wasser erstarrt es zu dünnen rhombischen Blättern, während Dibromaldehyd lange Nadeln giebt. Das Bromal vereinigt sich leicht mit Blausäure zu *Bromalcyanhydrat*, $C_2HBr_3O+HCN$, welches nach Entfernung des Wassers und der überschüssigen Blausäure lange Zeit flüssig bleibt, beim Uebergiessen mit starker Salzsäure jedoch, in welcher es nur wenig löslich ist, sofort erstarrt, und aus Alkohol umkrystallisirt in schönen, blendend weissen, dicken Prismen erhalten wird. Mit mässig verdünnter Salzsäure längere Zeit digerirt (bis durch Alkalien keine Blausäureaction mehr eintritt), wird es zu *Tribrommilchsäure*, $C_3H_3Br_3O_3$, zer-

setzt, welche Vf. bis jetzt noch nicht in krystallisirtem Zustande hat erhalten können. Sie bildet eine etwas gefärbte dicke Flüssigkeit von süsslichem Geruche, die noch nicht näher untersucht worden ist. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1499.)

**Morawski**, Ueber *chlorfreie Derivate der Monochlorcitramalsäure.* (Wien. Sitzungsber. **69**. 469; C.-Bl. 1874. 532.)

**Th. Zincke**, Ueber *Orthobrombenzoësäure.* Vf. hat aus dem flüssigen Bromtoluol, wie man es durch Ausfrierenlassen des rohen Bromtoluolgemisches gewinnt, ohne Schwierigkeit neben Parabrombenzoësäure grosse Mengen von Orthobrombenzoësäure erhalten. Die von ihm beobachteten Eigenschaften der letzteren Säure weichen aber von dem bis jetzt darüber Bekanntgewordenen etwas ab. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in schönen langen Nadeln, die bisweilen eine Länge von 1—$1^1/_2$ Zoll erreichen und schönen Seidenglanz zeigen; sie schmilzt bei 147—148° und sublimirt leicht in langen glänzenden Nadeln, welche denselben Schmelzpunkt besitzen. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, aber doch bei Weitem löslicher wie die beiden isomeren Säuren; in heissem Wasser löst sie sich verhältnissmässig leicht; in Alkohol, Aether, Chloroform etc. ist sie in grosser Menge löslich. Mit Wasserdämpfen destillirt die Orthobrombenzoësäure nicht oder doch nur sehr langsam über; bei verschiedenen Versuchen gaben wässrige Lösungen ein Destillat, aus dem mit Aether nur Spuren fester Substanz ausgezogen werden konnten, während der Rückstand einen Theil der Säure auskrystallisiren liess. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht in reichlicher Menge eine Säure, welche mit Eisenchlorid einen amorphen, gelblichen Niederschlag neben einer sehr schwachen Salicylsäurereaction giebt. Man könnte hieraus auf das Vorhandensein von Paraoxybenzoësäure, also auf eine Umlagerung der Seitenketten während des Schmelzens schliessen; dem Vf. scheint jedoch die entstandene Säure keine Paraoxysäure zu sein; er hat dieselbe aber noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten können und muss ihre genaue Untersuchung bis auf später verschoben werden. (Ber. Ch Ges. **7**. 1502.)

**W. Staedel**, *Reduction des Benzophenons.* Vf. hat im Widerspruche mit Barbier, welcher bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Benzophenon kein Diphenylmethan fand (C.-Bl. 1874. 708), bei gelindem Erhitzen eines innigen Gemenges von gepulvertem Benzophenon und Zinkstaub in einer Verbrennungsröhre neuerlich wie früher stets reichliche Mengen von Diphenylmethan erhalten. Auch hat er sich überzeugt, dass dieses Diphenylmethan identisch mit solchem nach Zincke's Reaction dargestellten war. Unter Anderem stellte er aus nach beiden Methoden dargestellten Proben Diphenylmethandisulphosäure dar und erhielt durch Schmelzen von deren Kaliumsalz mit Kalihydrat einen sowohl aus Wasser wie aus Alkohol und Aether prachtvoll krystallisirenden Körper, vermuthlich $(C_6H_4O)_2 : CH_2$. — Neben dem Diphenylmethan entstehen bei der obigen Einwirkung von Zinkstaub noch zwei andere Kohlenwasserstoffe, nämlich *Tetraphenyläthylen* und ein Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1480.)

**J. Piccard**, Ueber das *ätherische Pappelöl.* Vf. hatte die Zusammensetzung für dieses Oel C=87,57, H=12,21, Siedep. 260°, spec. Gew. 0,9002 gefunden (C.-Bl. 1873. 584), und auf Grund dieser Eigenschaft hatte er dasselbe als ein höheres Polymeres des Terpentinöles von der Formel $n(C_5H_8)$ erklärt. Hagenbuch hat nun in des Vf.'s Laboratorium die Dampfdichte des Körpers nach der Dumas'schen Methode bestimmt und gleich 8,94 gefunden. Da die Dampfdichte des gewöhnlichen Terpentinöls 4,69 beträgt, so hat man es hier offenbar mit einem Diterpen von der Formel $C_{20}H_{32}$ zu thun. Am Wild'schen Polaristrobometer zeigte das Pappelöl bei gewöhnlicher Temperatur eine Rechtsdrehung von 19° auf den Meter. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1485.)

**F. Beilstein** und **A. Kurbatow**, Ueber *gechlortes Phenylsenföl* und dessen Derivate. Nachdem die Vff. den Zusammenhang gechlorter Aniline, Phenole und Benzole festgestellt hatten (C.-Bl. 1874. 342), erschien es wünschenswerth, diese Körper auch mit den Substitutionskörpern der Benzoësäure zu verknüpfen. Die Reaction Weith's (Ueberführung der Senföle in Säurenitrile) konnte hierzu die Hand bieten. Aus den drei Chloranilinen müssten die drei bekannten Chlorbenzoësäuren entstehen. Die Vff. haben ihre Versuche mit gewöhnlichem *festen Chloranilin*, also in der Para-Reihe begonnen. Die hierbei auftretenden Körper sind zum Theil schon von Losanitsch beschrieben worden. Di-Para-Chlorphenyl-Sulphoharnstoff, $CS(N.C_6H_4Cl.H)_2$ wurde in bekannter Weise aus Parachloranilin (durch Reduction von festem $C_6H_4ClNO_2$ bereitet), $CS_2$ und Alkohol dargestellt. Er bildet glänzende, weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt 168° ist. Um ihn in Para-Chlorphenyl-Senföl, $CSNC_6H_4Cl$, umzuwandeln, verfährt man am besten nach der Hofmann'schen Methode, indem man Jod in seine siedende alkoholische Lösung einträgt. Hierbei aber entstehen zu gleicher Zeit grössere Mengen *Jodwasserstoffparachloranilin* als schliessliches Zersetzungsproduct des Sulphoharnstoffs. Ferner Para-Chlorphenyl-Urethan und *Triparachlorphenyl-Guanidin*. — Das *Para-Chlorphenylsenföl* bildet lange glänzende Nadeln, die bei 45—47° schmelzen. Es zersetzt sich beim Erhitzen mit Kupferpulver unter Bildung eines Nitrils, das mit Kali gekocht und mit Salzsäure gefällt eine Säure liefert, welche alle Eigenschaften der Parachlorbenzoësäure besitzt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1489.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Ad. Mayer,** Ueber die *Aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzentheile.* Vf. giebt jetzt eine ausführliche Beschreibung der Versuche, über welche er bereits auf der Naturforschervers. zu Wiesbaden im J. 1873 einen vorläufigen Bericht gegeben hatte (C.-Bl. 1874. 5). Indem wir bezüglich der Beschreibung dieser Versuche auf das Original verweisen, seien hier die Schlussfolgerungen, welche Vf. zieht, zusammengestellt: 1. Die höheren Gewächse sind befähigt, ihren grünen Organen dargebotenes gasförmiges, oder in Wasser gelöstes kohlensaures Ammoniak in sich aufzunehmen. 2. Diese Ammoniakaufnahme ist keine rein mechanische, sondern hat unter günstigen Umständen eine physiologische Verarbeitung zur Folge; sie ist eine Form der Stickstoffassimilation. 3. Die Ernährung einer Pflanze durch so aufgenommenes Ammoniak kann beim Fehlen von sonstiger Stickstoffnahrung dieselbe zu einer üppigeren Vegetation, zu einer Mehrproduction von organischer Substanz veranlassen. 4. Die grünen Gewächse sind an allen ihren Organen in sehr verschiedenem Grade für kohlensaures Ammoniak empfindlich, so dass bei allzu starker Einwirkung ein Absterben der betreffenden Pflanzentheile eintritt. Für sehr empfindliche Pflanzen ist daher der Nachweis der Assimilation von Ammoniak ausserordentlich erschwert oder unmöglich gemacht. — Hierauf folgen Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Pflanzenzelle und andere über die Assimilation des atmosphärischen Ammoniaks durch die Pflanzen. Daran knüpfen sich Folgerungen, die für die landwirthschaftliche Praxis Bedeutung haben. Die Aufnahme von Ammoniak durch die Blätter ist zwar theoretisch möglich, aber bei der Spärlichkeit, mit welcher die atmosphärischen Quellen fliessen, hat dieser Vorgang keine erhebliche praktische Bedeutung. Die Papilionaceen zeigen hinsichtlich dieses Vorganges bis jetzt keine hervorstechenden Besonderheiten; denn dass sie, wie die Versuche ergaben, gegen grössere Concentrationen von Ammoniak besonders empfindlich sind, steht zu der praktischen Erfahrung in keinerlei greifbarer Beziehung. Die Theorie kann mithin, wenigstens auf ihrem jetzigen unvollkommenen Standpunkte, nicht die Hand bieten zur Erklärung der auffallenden Sonderstellung, welche mehrere schmetterlingsblüthige Nutzpflanzen (am ausgesprochensten die Kleearten) in der Fruchtfolge einnehmen. Es ist besser, dies offen einzugestehen als mit einer scheinbaren Erklärung der angedeuteten Erfahrung die Wissenschaft in ihrer Entwickelung zu hemmen.

Vf. erinnert hierbei an Versuche von **Schlösing**, über die *Absorption des atmosphärischen Ammoniaks durch die Pflanzen* (C. r. 78. 1700). Dieser hat mit Tabak gearbeitet, welcher in stickstoffarmem, nicht stickstofffreiem Boden wurzelte. Im Uebrigen hat er eine Methode in Anwendung gebracht, welche der von Peters und Sachs und dann unter Mayer's Leitung von Koch angewendeten ähnlich ist. Ueber die Sicherheit des Abschlusses, worauf Alles ankommt, ist Nichts gesagt, daher das Resultat bei aller Eleganz von zweifelhafter Zuverlässigkeit, und jedenfalls ist zur endgültigen Beurtheilung die ausführliche Veröffentlichung abzuwarten. Im Uebrigen behauptet Schlösing das normale Gedeihen und die Erwerbung des normalen Stickstoffgehaltes einer von Seiten der Wurzelernährung ärmlich bedachten, unter Zufuhr von gasförmigem Ammoniak erzogenen Tabakpflanze, was für gewisse Verhältnisse richtig sein kann. (Landw. Vers.-St. 17. 329.)

**v. Gorup-Besanez,** Ueber das Vorkommen eines *diastatischen und peptonbildenden Fermentes* in den Wickensamen. Vf. hat unter Mitwirkung von H. Will festgestellt, dass in den Wickensamen ein durch Glycerin extrahirbares Ferment enthalten ist, welches sehr energisch Stärke in Traubenzucker und Eiweisskörper (Fibrin) in Peptone verwandelt. Bei seiner Isolirung nach der Hüfner'schen Methode (C.-Bl. 1874. 549) zeigten sich genau dieselben Erscheinungen, welche diese Chemiker bei der Isolirung der Fermente aus Pankreas etc. wahrgenommen hatten. Die fein gestossenen Wickensamen wurden mit Alkohol von 96 p. c. übergossen, 48 Stunden lang stehen gelassen, sodann vom Alkohol abfiltrirt und bei gelinder Wärme getrocknet. Nachdem sie trocken geworden, wurden sie mit syrupdickem Glycerin tüchtig durchgearbeitet und das Glycerin 36—48 Stndn. lang einwirken gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Glycerinauszug colirt, was sehr gut und rasch von Statten ging, der Rückstand gelinde ausgepresst, die erhaltenen Flüssigkeiten vereinigt, abermals colirt und nun die Lösungen tropfenweise in ein in hohen Cylindern befindliches Gemisch von 8 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether eingetragen. Jeder einfallende Tropfen bildete sofort einen Ring, welcher sich beim Passiren der Alkoholätherschicht allmälig trübte und in Gestalt eines flockigen Niederschlages zu Boden setzte. Der Niederschlag wurde 2 bis 3 Tage unter Alkohol liegen gelassen, wobei er immer dichter und harziger wurde, sodann abfiltrirt und zur weiteren Reinigung, nachdem er mit Alkohol ausgewaschen war, abermals mit Glycerin behandelt. Der grösste Theil desselben löste sich; das nun in Glycerin Unlösliche zeigte alle Reactionen der Eiweisskörper. Aus der Glycerinlösung wurde das Ferment nun abermals nach dem oben beschriebenen Verfahren, wobei sich dieselben Erscheinungen zeigten, gefällt und in Gestalt eines schön weissen körnigen Niederschlages erhalten, welcher sich auf dem Filter bald grau färbte und beim Trocknen in eine horn-

artige durchscheinende Masse verwandelte. Das so erhaltene Ferment war stickstoff- und schwefelhaltig und hinterliess beim Verbrennen ziemlich viel Asche. Es löst sich in Glycerin und in Wasser. Einige Tropfen der wässerigen oder der Glycerinlösung, zu dünnem Stärkekleister gesetzt, verwandelten innerhalb 2—3 Stunden erhebliche Mengen von Stärke bei +20 bis +30°C. in Zucker. Gut ausgewaschenes schneeweisses Blutfibrin wurde nach der Grünhagen'schen Methode mit höchst verdünnter Salzsäure von 2 pr. m. Säuregehalt zu glasartiger Gallerte aufquellen gelassen und etwas davon mit der gleichen Salzsäure und ein Paar Tropfen der Fermentlösung versetzt. Schon nach wenigen Minuten, und zwar bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, verschwanden die Contouren der Fibrinflocken. Das Ganze wurde homogen u. verwandelte sich in eine schwach opalisirende Flüssigkeit. Nach 1—2 Stunden war der grösste Theil gelöst. Längere Einwirkung, ebenso eine Steigerung der Temperatur auf +35 bis +39°C. schienen ohne weitere Wirkung zu sein. Dass bei derartigen Peptonisirungsversuchen ein Theil der Eiweisskörper grössere Resistenz zeigt und nicht in Lösung geht, ist längst bekannt. Die filtrirten Lösungen gaben alle Reactionen der Peptone in vollkommener Schärfe. Die Lösungen wurden nicht gefällt durch verdünnte Mineralsäuren, Kupfersulphat und Eisenchlorid und blieben beim Kochen völlig klar, gefällt dagegen durch Quecksilberchlorid (nach der Neutralisation), durch Quecksilberoxyd- und -oxydulsalz, mit Ammoniak versetztes Bleiacetat, Silbernitrat, und durch Gerbsäure; Blutlaugensalz rief in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung nur eine Trübung hervor. Mit Kupferoxyd und Kali gaben sie prachtvoll blaue Lösung. Mit dem Millon'schen Reagens gekocht, rothe Färbung, mit Salpetersäure gekocht, färbten sie sich gelb. Alkohol erzeugte nur in grossem Ueberschusse flockige Fällung. Aufgequollenes Fibrin, mit 0,2 p. c. Salzsäure allein behandelt, hatte sich nach mehrstündiger Einwirkung äusserlich wenig verändert und seine flockige, halb opake Beschaffenheit nicht verloren. (Ber. Chem. Ges. 7. 1478.)

**W. Knop,** Notiz über die *antiseptische Wirkung der Salicylsäure.* Die Beobachtungen, welche Kolbe über die antiseptische Wirkung der Salicylsäure gemacht hat, haben nach einer mündlichen Mittheilung und Besprechung derselben dem Vf. Veranlassung gegeben, einige Versuche über die Wirkung dieser Säure auf die Vegetation anzustellen. Nach den Resultaten dieser Versuche zu urtheilen, hat die Salicylsäure eine sehr bemerkbare Wirkung auf die vegetative Thätigkeit der Zelle, gehöre sie den chlorophyllgrünen Pflanzen höherer Ordnungen, oder den chlorophyllosen niederer Ordnungen an, so lange die Säure frei in der Flüssigkeit enthalten ist. Sie verliert diese Wirkung aber, sobald sie durch das Ammoniak, welches sich bei der später folgenden Zersetzung der Eiweisskörper bildet, zum grösseren Theile gesättigt worden ist.* Eine erste Reihe von Versuchen hat Vf. mit zwei kräftigen Maispflanzen von 4 bis 5 Decimeter Höhe angestellt, welche in einer Lösung von 1 pro Mille Salzgehalt vom Samen an behufs anderweitiger Untersuchung gezogen und vor dem Versuche mit der Salicylsäure schon gut bewurzelt waren. Die Salzmischung ist dieselbe, welche Vf. seit einer Reihe von Jahren vorzugsweise zu Vegetationsversuchen benutzt, und besteht aus 4 Gew.-Th. salpeters. Kalk, 1 Gew.-Th. Kalisalpeter, 1 Gew.-Th. saurem phosphors. Kali und 1 Gew.-Th. schwefelsaurer Talkerde, die beiden letzten Salze wasserfrei, also als $MgSO_4$ und $KPO_3$ in Rechnung gebracht. In 500 C.-C. dieser Lösung werden dann noch 1—2 Centigr. frisch gefälltes phosphorsaures Eisenoxyd aufgeschlämmt. Die beiden Maispflanzen wurden mit völlig gesunden Wurzeln in 500 C.-C. jener Salzlösung eingesetzt, zu welcher noch 100 C.-C. einer Salicylsäurelösung hinzugegossen waren, die 4 pro Mille Salicylsäure enthielt. Eine dritte Maispflanze bekam dieselbe Salzlösung mit dem Zusatze von 0,05 Weinsäure, eine vierte mit dem Zusatze von 0,05 Citronensäure, eine fünfte mit dem Zusatze von 0,5 Cub.-Centim. einer syrupdicken Milchsäure. In der Lösung der Salicylsäure sterben die Wurzeln ab. Die neuen Wurzeln, welche die Pflanze während der Versuchsdauer treibt, sieht man, sobald sie etwa bis 2 Zoll tief unter den Flüssigkeitsspiegel gedrungen, an den Spitzen sich dunkel färben und zusammenfallen und unter dem Mikroskope findet man zu dieser Zeit die ovalen Zellen der Wurzelhauben, und auch noch tiefer hinein in dem Vegetationskegel, die Zellen des Urmeristems sehr deutlich afficirt, das Protoplasma von der Zellwand abgelöst und eingeschrumpft. Während der Versuchsdauer verlängern sich übrigens die Blätter oben, und mit jedem neuen Blatte, das sich ausbreitet, erscheint gewöhnlich auch eine neue Generation eines Kreises von 5 bis 6 starken, konischen Hauptwurzeln. Die zweite Generation erleidet dasselbe Geschick wie die erste, die dritte aber hält gewöhnlich aus und die Pflanze lebt nun noch längere Zeit in der Lösung fort, doch ist ihr Wachsthum wesentlich gestört. Bei beiden Maispflanzen, welche in diese concentrirtere Salicylsäurelösung gestellt waren, gingen die zahlreichen vorher entwickelten Haupt- und

* Kolbe bemerkt hierzu: Damit stimmt die unlängst gemachte Erfahrung überein, dass salicylsaures Natron, frischem Biere hinzugefügt, die Pilzbildung auf der Oberfläche des Bieres durchaus nicht verhindert, während viel geringere Mengen freier Salicylsäure das Bier klar und von Pilzdecken frei erhalten.

Nebenwurzeln nun in Fäulniss über, und von da an vermochte die Lösung der Salicylsäure auch nicht mehr die Schimmelbildung oben auf dem Spiegel zu unterdrücken, welche vielmehr nach drei Wochen in dem einen Gefässe eine dünne, aber mit blossem Auge deutlich wahrnehmbare Schicht ausmachte. Andere organische Säuren: Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure wirken, während die Pflanze eine durch Mineralsäuren schwach angesäuerte Lösung sehr gut verträgt, keineswegs besser. Auch in den Lösungen jener Säuren sterben sämmtliche Maispflanzen binnen drei Wochen ab, dazu aber hatten sich die Spiegel der Nährstofflösungen in derselben Zeit ohne Ausnahme mit einem messerrückendicken Filz von Pilzmycelien bedeckt, den man von den Flüssigkeiten in Form einer Membran abheben konnte. Eine solche Wucherung von Pilzen beobachtet man auf Salicylsäurelösungen niemals. Lässt man Samen von Mais oder Buchweizen in Wasser quellen, das mit einem gleichen Volum einer gesättigten Salicylsäurelösung gemischt worden, so keimt von solchem Samen nachher auf reinem Wasser kein einziger, auch dann nicht, wenn man dieselben nach dem Tränken mit der Salicylsäurelösung in Gartenerde steckt. Bei 15 Stück Maissamen, welche in einer äusserst verdünnten Salicylsäurelösung (1 Theil Säure in 10000 Th. Wasser) vorher gequollen waren, beobachtete man, nachdem dieselben auf einer Flüssigkeit zum Keimen ausgelegt worden, welche durch Hinzumischung von 10 C.-C. Gypslösung und 50 C.-C. einer Salicylsäurelösung von 1 pro Mille Säuregehalt zu einem Liter Wasser erhalten worden, dass 14 Stück davon aufgingen. Auch von ebenso behandeltem Buchweizen, Weizen, Roggen, Hafer keimten viele Körner, von 50 Stück Erbsen dagegen, welche auf Wasser ausgelegt waren, das pro Liter auch nur einen Zusatz von 50 C.-C. jener Salicylsäurelösung von 1 pro Mille Säuregehalt erhalten hatte, brachte keine einzige den Keim so weit fort, dass er die Samenhülle hätte durchbrechen können. In so sehr verdünntem Zustande wirkt die Salicylsäure immer noch deutlich deprimirend auf die Keimkraft. Eine solche Depression der vegetativen Thätigkeit beobachtet man eben so leicht bei der Wirkung dieser äusserst verdünnten Salicylsäurelösung auf die Entwicklung der Pilzsporen. Im hohen Sommer kämpft man bei Vegetationsversuchen stets mit der Schwierigkeit, gekeimte Samen vorräthig, zu erhalten. Legt man die Samen auf mit reinem Wasser gefüllte und mit Gaze oder Netz überspannte Bechergläser, so keimen alle Samen bei 15 bis 20° Temperatur im Februar, März, April ohne alle Umstände, während es im Juni und Juli nicht möglich ist, mehr als einen verhältnissmässig kleinen Theil derselben zur Entwickelung zu bringen. Denn zu dieser Zeit ist die Energie, mit welcher die Pilze den keimenden Samen befallen, so mächtig, dass die meisten schnell in Fäulniss übergehen, die Netze werden von ihren Mycelien durchdrungen und mürbe, und oftmals überwuchert der Schimmel die ganze Fläche der Netze sammt Samen. Wenn man die Gaze oder Netze dagegen zuvor in einer gesättigten Salicylsäurelösung getränkt und darnach einmal getrocknet hatte, und die Gefässe, die damit überspannt waren, statt mit reinem Wasser mit der äusserst verdünnten oben bezeichneten Salicylsäurelösung anfüllte, so gelang es auch im Juni und Juli mehrmals, alle Pilze von dem keimenden Samen abzuhalten, sobald man die Flüssigkeit in den Gefässen jeden dritten Tag erneuerte. Auch wenn man dieselbe nicht erneuert, beobachtet man, dass bei Anwendung der Salicylsäure die Pilzvegetation auf den ausgelegten Samen sehr merklich schwieriger eintritt und fortkommt, als bei Anwendung von reinem Wasser. Nach längerer Zeit aber bildet sich so viel Ammoniak durch Verwesung des aus dem Samen in die Lösung ausgetretenen Eiweisses, dass die geringe Menge Salicylsäure damit gesättigt wird, und von da an hört ihre antiseptische Wirkung auf. Zum Schluss hebt Vf. nochmals hervor, dass die Jahreszeit, in welcher diese Versuche angestellt wurden, für Keimungsversuche ungünstig ist. Er will deshalb im nächsten Frühjahre noch weitere Versuche mit der Salicylsäure anstellen. (J. prakt. Ch. [N. F.] **10**. 351.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**F. A. Genth**, Ueber nordamerikanische *Tellur- und Wismuthmineralien:* Gediegen Tellur, Tetradymit, Altait, Hessit, Güldischer Hessit, Petzit, Sylvanit, Calaverit, tellurs. Kupfer und Blei, Wismuthglanz, Schirmerit. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 355.)

**Burthe**, Ueber das *Vorkommen der Silbererze* in den Vereinigten Staaten von Nordamerika; nach einer Bearbeitung von **Heeren**. (Mitth. d. hann. Gew.-Ver. 1874. 218.)

**Schneider**, Untersuchung der *Thermen* von Trentschin-Teplitz und des Säuerlinges von Kubra. (Wien. Sitzungsber. **63**. 72; C.-Bl. 1874. 122.)

**Schneider**, Chemische Analyse der *eugandischen Thermen* von St. Helena bei Battaglia. (Wien. Sitzungsber. **69**. 55; C.-Bl. 1874. 122.)

**G. Fauck**, Die *Erdwachs- und Petroleumgruben* zu Boryslaw in Galizien. (B.- u. H.-Ztg. **33**. 446.)

## 7. Analytische Chemie.

**Moffit**, *Methode der Seifenanalyse*, beleuchtet von **A. Sienier** jun. I. In Betracht kommende Bestandtheile. Drei wesentliche Bestandtheile sind in allen Seifen vorhanden, nämlich eine Base, eine Fettsäure und Wasser. Ausser diesen findet sich meist mehr oder weniger Glycerin, theils absichtlich beigemengt, theils von mangelhafter Reinigung herrührend; ein Ueberschuss von freiem Alkali, alkalischen Erdcarbonaten findet sich meist, wie auch Sulphate und Chloride öfter vorkommen. Bei der folgenden Methode werden die Fettsäuren zusammen bestimmt, die Base als Soda in harten, als Potasche in weichen Seifen, die Wassermenge durch Subtraction des Gewichtes aller gefundenen Substanzen vom Bruttogewichte gefunden (sie soll nicht mehr als 20—30 p. c. betragen). Kurz zusammengestellt sind die Bestandtheile: Alkali in Verbindung und frei, Carbonate, Fettsäure (Schmelzp. zu bestimmen), Harz, Glycerin, Salze, Farbstoffe, Wasser.

II. Art der Ausführung. a. Die Seife wird sorgfältig zerkleinert und drei Portionen, zwei zu 10, eine zu 40 Grm., abgewogen.

b. 10 Grm. werden mit 150—180 Alkohol im Wasserbade digerirt, filtrirt, der Rückstand öfter mit heissem Alkohol gewaschen (in einem gewärmten Opodeldoktrichter); der Rückstand sei A, das Filtrat B.

Rückstand A (Carbonate, andere Salze, Farbstoffe etc.) bei 100° getrocknet, gewogen (mit gleichem Filter als Gegengewicht), mit Wasser digerirt und mit Normaloxalsäure titrirt. Jeder verbrauchte C.-C. zeigt 0,053 $Na_2CO_3$ an. Dabei ist etwaige Fällung von Kalkoxalat zu berücksichtigen. Das Gewicht des gefundenen $Na_2CO_3$ wird vom Gewichte des ganzen in Alkohol unlöslichen Rückstandes subtrahirt: die Differenz ist das Gewicht der Salze und fremder Stoffe, die nöthigenfalls weiter analysirt werden. Filtrat B. (alkoholische Lösung der Seife und freien Alkalis). Es wird ein Strom Kohlensäure hindurchgeleitet, so lange, bis keine Fällung mehr entsteht, filtrirt, das Präcipitat in Wasser gelöst und mit Normaloxalsäure titrirt. Jeder C.-C. zeigt 0,031 freies Natron oder 0,042 freies Kali, je nach dem einzelnen Falle an. Kein Niederschlag zeigt das Fehlen freien Alkalis. Das Filtrat von dem Niederschlage durch Kohlensäure oder, falls kein Niederschlag erfolgte, die alkoholische Lösung wird nach dem Zufügen von etwa 15 C.-C. Wasser im Wasserbade eingedampft, bis aller Alkohol verflogen ist (soll er aufgefangen werden, so ist eine Retorte zu verwenden). Die wässerige Lösung mit Normaloxalsäure bis zur sauren Reaction titrirt, zeigt auf den C.-C. verbrauchter Säure 0,031 Natron oder 0,042 Kali in Verbindung an. Jetzt wird etwas Schwefelsäure zur schnelleren Abscheidung der Fettsäuren zugethan, Alles mit 10 Grm. vorher durch Schmelzen vom Wasser befreiten Bienenwachs in ein Wasserbad gestellt, bis die Fettsäuren sich als reine, oben aufschwimmende Schicht abgesondert haben. Die Flüssigkeit wird dann abgekühlt und der Kuchen oder die erhärtete Schicht abgehoben, getrocknet und gewogen. Nach Abzug der Menge des Wachses erhält man das Gewicht der Fettsäuren und des Harzes.

c. 1. 40 Grm. Seife werden in Wasser gelöst und bis zum Aufhören der Fällung $H_2SO_4$ zugesetzt. Nach dem Stehen an einem kühlen Orte (12°) setzen sich die Fettsäuren oben ab und können dann nach dem Trocknen gewogen werden. — 2. Die Fettsäuren werden unter stetem Umrühren mit einer Mischung aus Wasser und etwa gleichviel Alkohol digerirt, bis die Flüssigkeit nach dem Erkalten und Festwerden der Fettsäuren aufhört milchig auszusehen. Die Schicht wird wieder gewogen. Die Differenz zwischen ihm und dem ersten zeigt das Gewicht des Harzes in 40 Grm. Seife (annähernd). — 3. Schmelzpunktbestimmung.

d. 10 Grm. werden in Alkohol gelöst, dazu Schwefelsäure mit Alkohol verdünnt zugesetzt, bis die Fällung aufhört, filtrirt, Bariumcarbonat zugesetzt und wieder filtrirt. Der Alkohol wird abgedampft und der süsse Rückstand gewogen: Glycerin.

e. Das gefundene Gewicht von Carbonat, Salzen und fremden Stoffen, freiem Alkali und Alkali in Verbindungen, Fettsäuren, Harz, Glycerin wird addirt. Die Differenz zwischen dieser Summe und 10 Grm. ist das Gewicht des Wassers. (Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver.; Pharm. C.-H. 15. 396.)

**G. Witz**, *Volumetrische Bestimmung der essigs. Salze und der Essigsäure* bei Gegenwart von Mineralsäuren. Das Methylanilinviolet ist nicht nur ein sehr empfindsames Reagens, sondern lässt sich auch vorzüglich gut zu speciellen volumetrischen Bestimmungen und zur qualitativen oder quantitativen chemischen Analyse anwenden. So z. B. röthet die Essigsäure den Lackmus, ist aber ohne Wirkung auf jenes Violet; dahingegen färben die Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure etc.) das Violet blaugrün — selbst dann noch, wenn sie auch nur in äusserst geringer Menge in einer Flüssigkeit enthalten sind. Hieraus folgt, dass die Essige, natürliche wie künstliche, das Violet sofort verändern werden, wenn man ihnen eine Spur solcher Säuren zugesetzt hat. Dieser Versuch ist in der That von dem entschiedensten Erfolg begleitet und man kann auf keine andere Weise rascher und genauer einen derartigen Betrug ermitteln, sowie die Menge der Essigsäure und die der zur Fälschung angewendeten Säuren volumetrisch bestimmen. Man bedarf zu diesem

Zwecke nur einer einzigen acidimetrischen Flüssigkeit (z. B. Aetznatron), um damit zu erhalten: 1. Den Neutralitätspunkt bei Gegenwart von Lackmus, welcher die Gesammtmenge der Säuren giebt; 2. den Neutralitätspunkt bei Gegenwart des Violet, welcher die Menge der Mineralsäuren allein giebt. Die Menge der Essigsäure erfährt man durch Differenz. — Nehmen wir als Beispiel eine Titrirung von reinem Essig oder Essigsäure mittels Natronlauge, wobei als Reagens Lackmus angewandt worden ist. Fügt man dazu eine titrirte Schwefelsäure (oder sonstige mineralsaure Flüssigkeit) und einen Tropfen des Violets, so geht das letztere nicht in Blau über, weil alles essigs. Natron in schwefels. (oder sonstiges minerals.) Natron verwandelt wird. (Es ist dabei natürlich vorausgesetzt, dass die Mineralsäure gerade so viel beträgt, als erforderlich ist, das zur Neutralisation der Essigsäure angewendete Natron zu sättigen.) Das Blau erscheint aber sofort, wenn die Mineralsäure auch nur spurweise im Ueberschusse zugegen ist. Das essigs. Salz lässt sich also ebenso leicht wie ein kohlens. Alkali mittels des gewöhnlichen alkalimetrischen Verfahrens bestimmen; denn die ausgeschiedene Essigsäure übt auf das Reagens Violet keine Wirkung aus. Enthält das Acetat auch noch freie Essigsäure, so braucht man letztere nur durch einen besonderen Sättigungsversuch mit Beihülfe von Lackmus zu bestimmen. (Pol. J. **214**. 312.)

---

## Ueber die neueren ausländischen vegetabilischen Faserstoffe, welche auf der Wiener Weltausstellung vertreten waren,

von

Jul. Wiesner.

Zur Zeit der letzten Pariser Ausstellung war die Jute, die Bastfaser von *Corchorus capsularis*, bei uns noch sehr wenig bekannt. Heute ist es wohl nicht mehr nothwendig, für diesen Faserstoff Propaganda zu machen; er ist seinem wahren Werthe nach meist gebührend geschätzt. Die Hauptmasse der Jute kommt aus der Heimat derselben, nämlich aus Indien und den umliegenden Inseln. In neuester Zeit ist man aber bestrebt, die Cultur der Jutepflanze in anderen warmen Ländern einzuführen; die Ausstellung führte z. B. Jute aus Algier, Französich-Guyana, Mauritius etc. vor.

Mit der Einführung des *Chinagrases* (*tschu ma*), der Bastfaser von Boehmeria nivea (*Urtica nivea*), in die europäische Textilindustrie geht es viel langsamer vorwärts, als mit der der Jute. Es liegt dies theils darin, dass die aus diesem Spinnstoffe verfertigten Gewebe sowohl im Glanze als in der Dauerhaftigkeit gegen Seidengewebe nachstehen und doch viel theurer sind, als gleich feine Baumwollgewebe, theils in dem Umstande, dass wir in Europa aus dem rohen Bast der Boehmeria noch nicht jene feine, glänzende und langstapelige Faser darzustellen vermögen, die aus China als solche und in Form von *Grass-cloth* ausgeführt und bei uns als „cotonisirtes Chinagras" bezeichnet wird. Der Anbau der *Boehmeria nivea* gewinnt aber immer mehr Ausdehnung. Ausser China und Japan brachten Ostindien, Nordamerika, Martinique, Jamaica, Trinidad, Queensland, Mauritius, Reunion und Algier diese Faser zur Ausstellung. Die Nachrichten über die Acclimatisation der Pflanze in diesen Territorien lauten allenthalben günstig.

Ein dem Chinagrase sehr nahe verwandter, oft mit ihr verwechselter Spinnstoff ist die *Ramiéfaser*, die Bastfaser von *Boehmeria tenacissima* (*Urtica tenacissima*), welche im Süden und Osten Asiens zu Hause ist und dort seit alter Zeit gebaut wird. Die Faser desselben ist gröber und im cotonisirten Zustande kürzer und weniger glänzend, als das Chinagras. In England werden aus dieser Faser schöne, glänzende, weisse und gefärbte Gewebe dargestellt, die aber gegen das Chinagras-Gewebe zurückstehen. Die Bedeutung der Ramié liegt wohl nicht in der feinen, baumwollartigen Faser, die sich aus der Rohfaser abscheiden lässt, sondern vielmehr in dieser selbst. Wer die aus diesem Materiale gefertigten, ungemein festen und schönen indischen Seile und Bindfäden gesehen hat, und weiss, dass die Ramiéfaser an Festig-

keit und Dauerhaftigkeit die Hanffaser weit übertrifft, muss die Einführung derselben in unser Seilergewerbe als einen Fortschritt bezeichnen.

Aehnlich wie mit der Ramiéfaser verhält es sich mit dem in Europa, nämlich in England, schon länger bekannten, *neuseeländischen Flachse*. Es ist dies eine aus dem Blatte von Phormium tenax (neuseeländischer Flachslilie) bereitete, sehr feste, zähe, auch im nassen Zustande sehr dauerhafte Faser. Aus derselben lassen sich, wie die von Neuseeland ausgestellten Proben zeigten, Gewebe und Gespinnste erzeugen, die gebleicht und ungebleicht in Verwendung kommen können. Ungleich wichtiger als diese sind jedoch die ausserordentlich widerstandsfähigen und festen Bindfäden, Seile und Taue, welche sich aus dieser Faser herstellen lassen. *Phormium tenax* wird nicht nur in Neuseeland und Neuholland, Ostindien, Westindien, Mauritius, Réunion und Natal gebaut; auch im Süden Europa's kommt es fort, gedeiht aber dort nicht so üppig. Die bedeutendsten Productionsländer des neuseeländischen Flachses sind Neuseeland und Neusüdwales.

Im europäischen Handel noch ganz unbekannt sind zwei ostindische Fasern, welche unter den englischen Colonialproducten zu sehen waren, die an Festigkeit alle anderen bis jetzt bekannten vegetabilischen Textilstoffe überragen, nämlich die *Yercum fibre* und *Jetee fibre*. Beide stammen von Pflanzen aus der Familie der Asclepiadeen her; erstere ist die Bastfaser von *Calotropis gigantea*, letztere die Bastfaser von *Marsdenia tenacissima*. Während ein Juteseil schon bei einer Belastung von 140 Gewichtseinheiten zerreisst, verträgt ein Seil aus der Jeteefaser bei gleichem Querschnitte eine Belastung von 248 Gewichtseinheiten. Zur Herstellung von Seilerwaaren, welche hohe Festigkeit besitzen sollen, wären diese beiden Fasern zu empfehlen.

Der Faser *Sunn* möge endlich auch von unseren Hanf und groben Flachs verarbeitenden Industriellen einige Aufmerksamkeit zugewendet werden. Es ist dies ein sehr fester Faserstoff, den man in Indien schon seit Langem aus der zu dem schmetterlingsblüthigen Gewächsen gehörigen *Crotalaria juncea*, welche im Süden Asiens, namentlich in Indien, auf Java und Borneo, cultivirt wird, abscheidet. In England hat er jedoch erst in den letzten Jahren Eingang gefunden. Der Sunn empfiehlt sich allerdings nicht durch sein Ansehen, da die im Handel erscheinende Waare stets einen wergartigen Charakter hat. Es liegt dies aber in dem bis jetzt üblichen, sehr primitiven Röstverfahren. Durch eine vervollkommnete Abscheidungsmethode würde der Faserstoff an Feinheit und Gleichmässigkeit gewinnen. Festigkeit und Widerstandskraft gegen den Wechsel von feucht und trocken zeichnen auch diese Faser aus. In einer Eigenschaft übertrifft der Sunn, so weit die bis jetzt angestellten Versuche reichen, alle anderen bekannten Faserstoffe, nämlich in seiner geringen Hygroskopicität. Während diese Rohstoffe gewöhnlich bis 16 und 22 p. c. Wasser aus der Luft aufzunehmen vermögen, einige in feuchter Luft sogar 40 und 50 p. c. Wasser sich aneignen können, nimmt der Sunn, welcher bei gewöhnlicher Luftfeuchtigkeit nur 5 bis 6 p. c. Wasser enthält, im feuchten Raume blos 10 bis 11 p. c. Wasser auf.

Der *Manilahanf* (Musa- oder Bananenfaser), welcher in den Colonialausstellungen reich vertreten war, und die *Cocosnussfaser* (Coïr) sind unseren Industriellen wohl schon so bekannt, dass es nicht nothwendig erscheint, auf dieselben nochmals aufmerksam zu machen. Auch die Pite, die Faser mehrerer Agaven, fälschlich Aloefaser genannt, ist in den letzten Jahren als „Fibris" in Wien bekannt geworden und zur Herstellung von Bürsten und dergleichen schon vielfach benutzt, so dass es genügen dürfte, die Länder namhaft zu machen, welche diese Rohstoffe ausstellten, nämlich Martinique (*Agave mexicana*), Guadeloupe (*Agave americana* und *A. foetida*), Guyana, Brasilien, Venezuela, Indien, Mauritius, Réunion, Algier etc. Central- und Südamerika sind die bedeutendsten Producenten dieses Faserstoffes.

Die *vegetabilische Seide*, die Samenhaare zahlreicher Asclepiadeen und mehrerer Apocyneen, war diesmal nicht so stark vertreten, wie auf der letzten Pariser Ausstellung, wo dieses Product von den französischen Colonien in zahlreichen Sorten exponirt war. So schön und glänzend aber auch diese Seidenarten der Pflanzenwelt aussehen, so wenig sind sie werth. Die Faser ist schwach und dabei spröde, zu Gespinnsten wenig geeignet. (Nach dem Cataloge der französischen Colonien soll die Firma DELBBART MALLET in Lille aus „Fafetone" (Samenhaaren von *Asclepias gigantea*) vom Senegal schöne Gewebe erzeugen.) Gerade diejenigen Sorten, welche massenhaft in den Handel gestellt werden könnten, wie die Samenhaare von *Asclepias gigantea* und *curassavica*, scheinen am wenigsten werth zu sein, in die Textilindustrie eingeführt zu werden. Die vielfach nicht beachteten Samenhaare von *Baumontia* (aus Ostindien) dürften ihrer verhältnissmässig grossen Festigkeit halber sich als hierfür zweckmässiger erweisen. Zur Erzeugung von Kunstblumen und verwandten Kunstgegenständen ist die vegetabilische Seide ungleich tauglicher, als für textile Zwecke, und sie wird hierfür auch schon verwendet. Man hat sie auch als Polstermaterial, nämlich als Ersatzmittel für Eiderdunen, empfohlen; allein die Brüchigkeit der Faser lässt eine derartige Verwendung wohl nicht recht zu. Die vegetabilische Seide war fast nur durch Proben der französischen Colonien vertreten. Der Catalog derselben gab sich sichtlich Mühe, den Werth dieses Productes in das günstigste Licht zu stellen.

Bescheidener als die vegetabilische Seide trat die Wolle der Wollbäume auf; sie wollte nirgend mehr scheinen, als sie in der That ist, nämlich ein erprobtes Ersatzmittel für Bettfedern. Dieses feine Material besteht aus den Samenhaaren mehrerer Bäume aus der Familie der Bombaceen. Der Verf. bemerkte von diesem Rohstoffe folgende Sorten: „Paina limpa" von Brasilien (Samenhaare von *Bombax heptaphyllum* und *B. ceiba*), den „Kapok" aus den holländischen Colonien (von *Eriodendron anfractuosum*), den „Edrédon végétale" aus den westindisch-französischen Colonien, auch „Patte de lièvre" genannt (von *Ochroma Lagopus*); Venezuela stellte unter dem Namen „Lana vejetale" theils die Wolle von *Ochroma Lagopus*, theils die von *Bombax cumanensis* aus. Die Wolle von *Ochroma Lagopus* ist braun, die der Bombaxarten theils weiss, theils nur wenig gefärbt. Alle diese vegetabilischen Wollen bestehen aus einer zarten, nicht spröden Faser und bilden ein weiches, elastisches Polstermaterial. In Holland steht der bereits erwähnte „Kapok" schon in starker Verwendung; auch in Deutschland hat man die Samenhaare von *Erodendron anfractuosum* bereits eingeführt und der Waare den Namen „Pflanzendunen" gegeben. Die in Büchern nicht selten anzutreffende Angabe, dass die Wolle der Wollbäume als solche und mit Baumwolle gemengt zu Geweben tauglich sei, scheint auf einem Irrthume zu beruhen; wenigstens erfuhr der Verf. nichts von einer derartigen Verwendung.

Unter den groben Pflanzenfasern der warmen Länder verdienen alle diejenigen Beachtung, welche als *vegetabilisches Rosshaar* (crin végétal) bezeichnet werden. In Oesterreich und Deutschland verwendet man als Rosshaarsurrogat die Blätter einer Segge, des Carex brizoïdes, welche von Oberösterreich und aus einzelnen Gegenden des Grossherzogthums Baden in grosser Menge in den Handel gebracht werden. Dieses Material ist wenig elastisch und auch nicht sehr dauerhaft, jedenfalls ein geringwerthiges Ersatzmittel für Rosshaar. Die Franzosen besitzen in ihrem Crin d'Afrique (auch als Crin Aversing bekannt), den zerspaltenen Blättern der Zwergpalme (*Chamaerops humilis*), welches seit einigen Jahren in grossen Massen aus Algier nach Europa gebracht wird, ein ungleich besseres Surrogat. Diese Sorte von vegetabilischem Rosshaar wird auch in Wien von den Tapezirern als Polsterungsmaterial benutzt, gegenwärtig besonders in schwarz gefärbtem Zustande — die natürliche Farbe dieses Faserstoffes ist grünlich — unter dem Namen „Afrik". Dieses Material

ist dem Seegrase in jeder Beziehung vorzuziehen, aber noch lange nicht das beste Surrogat für Rosshaar. Ungleich werthvoller, weil in ihren Eigenschaften dem Rosshaar näher kommend, sind die drei Fasern Ejoo, Kitool und Caragate. Die Faser Ejoo, auch *Gomuti fibre* genannt, stammt von der in Indien häufig anzutreffenden Zuckerpalme (*Arenga saccharifera*) her, findet sich nämlich in Form einer schwarzen, rosshaarähnlichen Masse an den Stämmen derselben, und zwar an den Stellen, an welchen die Blätter aufsassen; sie bildet den Rest der Blattgefässbündel. Aehnlichen Ursprungs ist die ebenfalls schwarze Faser Kitool. Sie stammt von den Palmen *Caryota mitis* (Réunion) und *C. urens* (Indien, Ceylon). Das beste vegetabilische Rosshaar ist zweifellos die Faser Caragate, auch Baumhaar genannt. Es ist dies das Gefässbündel der Luftwurzeln einer im tropischen Amerika auf Bäumen schmarotzenden, daselbst häufig vorkommenden Bromeliacee. Diese Faser erlangt eine Länge von 22 Cmtr. Im Aussehen, ja selbst in der Elasticität und Festigkeit kommt sie dem ächten Rosshaar so nahe, dass der Laie sie kaum von diesem zu unterscheiden im Stande sein wird. Aber abgesehen davon, dass sie beim Verbrennen nicht den eigenthümlichen Geruch entwickelt, welcher die thierischen Haare kennzeichnet, stellt sich auch schon bei genauer Betrachtung der Fasern ein grosser Unterschied zwischen ächtem Rosshaar und der Caragate heraus; ersteres besteht bekanntlich aus einfachen, letztere bestehen aus in Abständen von einigen Centimetern verzweigten Fasern. Guyana ist wohl der bedeutendste Producent dieser werthvollen Faser.

Von auf der Ausstellung erschienenen groben Pflanzenfasern sind noch *Esparto* und die aus *spanischem Rohr* auf mechanische Weise, nämlich durch Zerreissen, erzeugte Faser zu nennen. Letztere, zu Seilerarbeiten verwendet, erschien auf den früheren Ausstellungen noch nicht; erstere ist dagegen von der letzten Pariser Ausstellung her schon bekannt. (Officieller Ausstellungsbericht; Pol. C.-Bl. 28. 1161).

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber die Eigenschaften und die Bereitung des zur Anwendung in der Chirurgie bestimmten Kaliwasserglases**, von J. Regnauld. Die conc. Lösung des kieselsauren Kalis hat die Eigenschaft, in dünner Schicht an der Luft ausgebreitet, rasch auszutrocknen u. einen festen amorphen, zusammenhängenden Ueberzug zurückzulassen, welcher sehr geeignet ist, die Oberflächen zweier zusammengelegter fester Körper mit einander zu verbinden. In den letzten Jahren hat die Chirurgie diese Eigenschaft des Kaliwasserglases benutzt, um mittels desselben die zum Zusammenhalten der Brüche dienenden Binden zu befestigen, wozu man bisher Stärkekleister, Dextrin oder Gyps angewendet hat. Diese nützliche Anwendung des Wasserglases wurde zuerst von Dr. Michel in Cavaillon vorgeschlagen, indem derselbe im Februar 1865 der Société médicale de Vaucluse eine darauf bezügliche Abhandlung überreichte; einige Monate später brachten aber auch Such in Wien und Angelo Minich in Venedig, ohne die Arbeit Michel's zu kennen, Wasserglas-Bandagen in Anwendung. Diese Bandagen sind nach Versuchen von Gaye u. Espagne leichter als die bisher angewendeten Bandagen und besonders als die Gyps-Bandagen u. widerstehen besser einer Verbiegung durch Drücken oder Ziehen; ausserdem sind sie wohlfeil, leicht anzulegen und geben einen schönen und regelrechten Verband; sie trocknen und erhärten nicht so schnell als die Gyps-Bandagen, aber schneller als die Stärke- und Dextrin-Bandagen.

Die Anwendung des Wasserglases für den in Rede stehenden Zweck hat sich in Paris verallgemeinert, und nach und nach haben die meisten dortigen Chirurgen dasselbe statt des Dextrins adoptirt. Dies kann man daraus schliessen, dass die Menge von Kaliwasserglas, welche die Centralapotheke in Paris an die dortigen Lazarethe zu liefern hatte, von 10 Kil. im Jahre 1865 auf 2223 Kil. im Jahre 1873 gestiegen, die Menge des von der Centralapotheke an die Lazarethe gelieferten Dextrins dagegen von 402 Kil. im Jahre 1865 auf 55 im Jahre 1873 gesunken ist.

Die in den französischen Apotheken gebräuchliche, für chirurgische Zwecke bestimmte Lösung von kieselsaurem Kali ist farblos und dicklich und soll am Baumé'schen Aräometer 35° zeigen, entsprechend 1,283 spec. Gew. Gaye und Espagne haben gefunden, dass das aus Fabriken bezogene kieselsaure Kali im Allgemeinen vor demjenigen, welches sie selbst nach den in den chemischen Handbüchern gegebenen Vorschriften anfertigen liessen, den Vorzug verdient, und dem Vf. gelang es auch nicht, im Kleinen ein für chirurgische Zwecke brauchbares Wasserglas darzustellen. Nach

den Mittheilungen, welche der Vorstand einer bedeutenden Fabrik von kieselsauren Alkalien, Hr. Boissi, ihm gemacht hat, ist dies jedoch erklärlich. B. erzielt durch Anwendung geeigneter Mengenverhältnisse der Materialien und ein besonderes Verfahren der Lösung des kieselsauren Kalis regelmässig ein Product, dessen Klebvermögen die Chirurgen vollständig befriedigt.

Nach den von Boissi und Barthelet dem Vf. gemachten Angaben darf die Dichtigkeit der Lösung von reinem kieselsauren Kali 38°B. (= 1,283 sp. Gew.) nicht überschreiten; wenn die Dichtigkeit derselben 35°B. (= 1,306 spec. Gew.) beträgt, so ist sie so zähe, dass sie bei einer Temperatur unterhalb 20° C. nicht mehr fliesst und im Winter nicht angewendet werden kann. Die Fabriken liefern zwar Lösungen von kieselsaurem Kali von 35° und selbst von 40°B., welche nicht diese Eigenschaft haben, aber bei denselben rührt die grössere Dichtigkeit davon her, dass man beim Concentriren der Lösung des kieselsauren Kalis eine mehr oder weniger beträchtliche Menge von Natronlauge zugesetzt hat. Dieser Zusatz verringert den Verkaufspreis des Productes, vermehrt aber in nachtheiliger Weise die Causticität u. schwächt das Klebvermögen desselben, welches für seine Anwendung in der Chirurgie die Haupteigenschaft ist.

Man darf hiernach annehmen, dass Lösungen von kieselsaurem Kali, welche die Stärke von 35 bis 40°B. haben, sofern sie bei Temperaturen unterhalb 20° flüssig und fliessend bleiben, mit kaustischem oder kieselsaurem Natron versetzt sind. Die negative Wirkung des kieselsauren Natrons auf das Klebvermögen des kieselsauren Kalis erklärt die misslungenen Versuche und die Klagen der Chirurgen, denen man bisweilen angebliches Kaliwasserglas von 40 und selbst 45°B. liefert, welches aber mit einer enormen Menge von kieselsaurem Natron, die einem werthlosen Gemenge das Ansehen einer klebstoffreichen Flüssigkeit giebt, verfälscht ist.

Zur Bestimmung der Güte des für chirurgische Zwecke bestimmten Wasserglases ist hiernach die Bestimmung der Dichtigkeit desselben durchaus nicht hinreichend; aber wenn die Dichtigkeit eine gewisse Grenze überschreitet, so hat man darin eine Anzeige, dass das Wasserglas verfälscht ist. Um es auf einen Natrongehalt zu untersuchen, kann man das von Personne im Journ. de pharm. et de chim. [4] 13. 122 beschriebene Verfahren, welches sich leicht und rasch ausführen lässt, anwenden; dieses Verfahren beruht darauf, dass das zweifach-weinsaure Kali in wasserhaltigem Weingeiste fast ganz unlöslich, das entsprechende Natronsalz darin aber erheblich löslich ist. Der Vf. empfiehlt aber, das Wasserglas zugleich auf folgende Art, die in der Centralapotheke zu Paris schon seit langer Zeit in Anwendung ist, zu prüfen. Man taucht eine Verbandbinde von 50 Cmtr. Länge in das Wasserglas und drückt sie darauf zwischen den Fingern schwach aus, so dass sie mit dem Wasserglase imprägnirt bleibt. Man wickelt sie dann um einen hölzernen Cylinder von ca. 5 Cmtr. Durchmesser, so dass die Windungen über einander zu liegen kommen, und legt den so umwickelten Cylinder in einen Raum von gemässigter Temperatur. Man sieht nun nach, wie lange es dauert, bis das in der Binde befindliche Wasserglas vollkommen austrocknet und fest wird, und wenn dies geschehen ist, reisst man die Windungen der Binde wieder von dem Cylinder ab, um nach dem Widerstande, welchen man dabei erfährt, das Klebvermögen des Wasserglases abzuschätzen. In Fällen, wo eine grössere Genauigkeit nöthig wäre, könnte man die Dauer des Festwerdens des zu untersuchenden Wasserglases und einer Lösung von reinem kieselsauren Kali in einem constant auf der Temperatur von 38° erhaltenen Raume vergleichsweise bestimmen, und das relative Klebvermögen würde man finden, indem man zwei Binden, von denen die eine mit dem zu prüfenden Wasserglase, die andere mit derselben Menge der Lösung von reinem kieselsauren Kali imprägnirt wäre, mit einer gleich grossen Fläche an einer ebenen Holzfläche festklebte und die zum Abreissen der beiden Binden erforderlichen Gewichte bestimmte.

Ein geringer Gehalt des kieselsauren Kalis an kieselsaurem Natron modificirt das Klebvermögen des ersteren wenig und wirkt folglich nicht sehr nachtheilig. Sobald aber das Mengenverhältniss des kieselsauren Natrons zum kieselsauren Kali in einem Wasserglase 1:15 erreicht, ist das Klebvermögen desselben gründlich modificirt, und es nimmt rasch ab, wenn die Menge des kieselsauren Natrons noch grösser wird.

Das Klebvermögen des reinen, d. h. nur Spuren von fremden Salzen enthaltenden Kaliwasserglases hängt ab von dem Reichthume des zur Bereitung desselben benutzten kieselsauren Kalis an Kieselsäure und von seiner Concentration. Boissi und Barthelet haben gefunden, dass man ein in diesen beiden Beziehungen den für die Anwendung in der Chirurgie zu stellenden Anforderungen entsprechendes Wasserglas um so leichter erzielt, je weniger alkalisch das feste kieselsaure Kali ist, aus welchem, indem man es mit Wasser behandelt, das Wasserglas dargestellt wird. Sie bestätigen, dass, wenn man im Kleinen, mit den in den Laboratorien gebräuchlichen Vorrichtungen zum Erhitzen und unter Anwendung der in den chemischen Handbüchern angegebenen Mengenverhältnisse der Materialien operirt, man ein Product erhält, welches zu alkalisch ist und eine wirklich kaustische Lösung giebt.

Boissi und Barthelet sind nach zahlreichen, im Grossen angestellten Versuchen dabei stehen geblieben, dass sie ein Glas fabriciren, welches nur 30 p. c. Kali enthält. Dieses Glas wird erhalten durch Einwirkung von 63 Thln. feinem und trocknem weissen Sande von Fontainebleau auf 33 Thle. gereinigtes kohlens. Kali, welches 78 alkalimetrische Grade zeigt.

Die Bereitung dieses Glases geschieht in einem Flammenofen mit elliptischem Herde. Man erhitzt in demselben 960 Kilo des Gemenges, nämlich 630 Kil. Sand und 330 Kilo kohlensaures Kali während 4 Stunden zum anfangenden Weissglühen (au rouge blanc) und erhält dadurch 845 Kilo

eines durchsichtigen, sehr homogenen, farblosen oder schwach bernsteinfarbenen Glases. Dieses Glas ist in kochendem Wasser sehr wenig löslich, und man kann es bei 100° nicht anders auflösen, als indem man es lange Zeit mit einer grossen Menge von Wasser in Berührung bringt, was aber den doppelten Nachtheil veranlasst, dass das Glas sich in Alkali und lösliche Kieselsäure spaltet, und dass das Abdampfen einen beträchtlichen Aufwand von Brennmaterial erfordert. Bo. und Ba. haben, um die Auflösung dieses Glases zu bewirken und eine Dissociation seiner Bestandtheile zu vermeiden, zu einem interessanten und originellen Mittel gegriffen. Man bringt die Stücke des gröblich zermalmten Glases mit so viel Wasser, als nöthig ist, damit man eine Lösung von 33 bis 35° B. erhalte, in einen eisernen Digestor (ein Gefäss nach Art des Papin'schen Topfes), welcher einen sehr hohen Druck aushalten kann. Man muss dazu möglichst reines Wasser anwenden und dasselbe sorgfältig von Kalksalzen befreien, da aus denselben unlöslicher kieselsaurer Kalk entstehen, dieser aber die Lösung mehr oder weniger trübe und opalescirend machen würde. Unter dem Einflusse der hohen Temperatur, welche das Gemenge in dem Digestor erreicht, steigert das Lösungsvermögen des Wassers sich in dem Maasse, dass das kieselsaure Kali sich vollständig auflöst, und dabei spaltet das Salz sich nicht und erleidet keine wahrnehmbare Aenderung seiner Constitution. Der Vf. lässt die Theorie dieses merkwürdigen Einflusses des erhitzten Wassers für jetzt bei Seite, weist aber zum Schlusse noch ausdrücklich darauf hin, dass in den beschriebenen besonderen Verfahrungsarten die eigentliche Ursache liegt, warum das so erhaltene Product dem sehr alkalischen, schon bei niedrigerer Temperatur löslichen Gase, welches man nach dem in den chemischen Handbüchern angegebenen Verfahren erhält, so überlegen ist. (Journ. Pharm. Chim. [4] 39. 273; Pol. C.-Bl. 28. 713.)

**Die Gewinnung und Darstellung des Schwefels in Sicilien,** von G. vom Rath. Die schwefelführenden Schichten Siciliens gehören dem Tertiär, und zwar nach Mottura dem Miocän an. Sie sind über einen grossen Theil der Insel verbreitet; die grösste Länge von O. bis W. beträgt 160 bis 170 Kilometer; die grösste Breite 85—90 Kilometer. Innerhalb dieses grossen Gebietes tritt die Schwefelformation gruppenweise auf. Die ältesten Gesteine des Gebietes sind Sandsteinschichten, welche auf Gneiss und Schiefer ruhen. Auf diesen Sandsteinen liegen Mergelschichten, den Keupermergeln täuschend gleichend; dann folgen Kalksteine der Jura- und Kreideformation, eocäne Nummuliten-Kalke mit einem eigenthümlichen löcherigen Kalksteine (Klippen- oder Riffkalk). Auf letzterem liegen weisse Foraminiferen-Mergel (eine marine Bildung), dann folgt eine wenig mächtige Schicht von Polirschiefer (Tripel) und darauf die schwefelführende Schicht, ein kalkiger Mergel von bald mehr thonigem, bald mehr kalkigem Charakter. Die Schwefelformation wird gewöhnlich von kolossalen Gypsmassen bedeckt, welchen wiederum Foraminiferen-Mergel auflagern. Sodann folgen pliocäne Bildungen (bläuliche Thone und gelbe Muschelbreccien).

Muthmaasslich gleichzeitig mit den Schwefellagerstätten sind die ziemlich verbreiteten und ebenfalls in getrennten Partien sich findenden Salzablagerungen Siciliens gebildet. Das in Thonschichten eingeschlossene und mit solchen wechselnde Steinsalz ist oft von grosser Reinheit schichtenweise abgesondert.

Die Schwefellagerstätten sind gewöhnlich nicht von grosser Ausdehnung und scheinen nicht in unmittelbarem Zusammenhang zu stehen. Der Schwefel bildet eine Imprägnation der Schichten von Mergel und Kalkstein, indem er entweder in unregelmässigen Schnüren und Adern erscheint oder in 1 bis 2 Meter mächtigen Schichten mit den Gesteinschichten wechsellagert, oder auch 1 bis 8 Cmtr. dicke, rundliche Concretionen bildet. In Begleitung des Schwefels kommen Kalkspath (in wenig ausgebildeten Krystallen), seltener Cölestin (in schönen Krystallen) und Schwerspath vor. Zuweilen umschliessen die schwefelführenden Schichten fossiles Holz in ganzen Stämmen.

Die Mächtigkeit der Schwefellager in ihrem häufig wiederkehrenden Wechsel bleibt oft sehr constant und deutet auf einen gleich regelmässigen Wechsel in den Bedingungen der Schwefelabscheidung; man könnte fast an die wechselnden Jahreszeiten denken. Das Vorkommen von Fischen in den Schwefelmergeln lässt die schwefelführenden Schichten als eine Süsswasserbildung erkennen.

Nach den Angaben Parodi's beträgt der mittlere Schwefelgehalt des in Sicilien gewonnenen Schwefelgesteins 12,5 p. c. Das Ausbringen schwankt zwischen 25 und 8 p. c. Schwefel. Enthält das Gestein weniger als 6 p. c. Schwefel, so deckt es die Kosten der Gewinnung und des Ausschmelzens nicht mehr. Sicilien erzeugte im Jahre 1871 etwa 150 Mill. Kgrm. Schwefel (vielleicht $^9/_{10}$ der gesammten Production der Erde) und diese Production ist in stetiger Zunahme begriffen. Dass dieser einzig dastehende natürliche Reichthum nicht segensreicher auf das Land und seinen Wohlstand einwirkt, ist hauptsächlich darin begründet, dass in Sicilien das Eigenthum der Oberfläche nicht losgelöst werden kann von demjenigen der unterirdischen Schätze und dieser Umstand eine Menge anderer Uebelstände im Gefolge hat, die den Bergbau aus seiner grossen, kaum glaublichen Unvollkommenheit nicht herauskommen lassen. Die Zahl der sicilianischen Schwefelgruben übersteigt 600, von denen indess etwa die Hälfte jetzt nur bebaut wird. Auch von dieser sind nur etwa 50 von grösserer Bedeutung.

Bei der Aufsuchung der Schwefellagerstätten spielt ein mürber Gyps, ein Zersetzungsproduct des schwefelführenden Kalks oder Kalkmergels, eine Hauptrolle. Im Allgemeinen ist der Schwefel mit dem Gyps verbunden, so dass schon allein das Vorkommen des Gypses die Nähe des Schwefels

wahrscheinlich macht. Um die Lagerstätte zu erreichen, geht man mit flachen Schächten nieder, die dem Einfallen, welches meistens 25—50 Grad beträgt (seltener steil und noch seltener horizontal ist), entsprechen. Weder horizontale Stolln noch verticale Schächte werden angewendet; erstere nicht, weil man glaubt mittels derselben die Lagerstätten nicht schnell genug zu erreichen, letztere nicht, um keine mechanischen Mittel zur Förderung zu bedürfen. Zudem fehlt Holz, wie zur Zimmerung, so zur Fahrt. Die Sohle der geneigten Strecke wird zu einer Treppe gehauen, deren Stufen die ganze Breite einnehmen, wenn die Neigung nicht über 45° beträgt. Ist die Neigung bedeutender, so werden zwei Treppen neben einander gehauen, deren Stufen alterniren. Auf den schlüpfrigen hohen und schmalen Stufen klimmt der jugendliche Arbeiter keuchend, stöhnend u. schweisstriefend hinan, schwere, mit Schwefelerz gefüllte Säcke auf Kopf und Rücken tragend, und macht aus einer Tiefe von 65 Mtr. täglich 16—18 Mal diese beschwerliche Aus- und Einfahrt.

Mittels dieser beklagenswerthen Fördermethode werden jährlich mindestens 20 Millionen Ctr. Schwefelerz durch Knaben und Jünglinge aus der Tiefe elendiglich zu Tage geschleppt. Ja, man denke sich, dass kleinere Wasserzuflüsse in Thonkrügen gesammelt und in gleich beschwerlicher Weise zu Tage gebracht werden.

Fast immer wird die Grube verlassen, wenn sie das Niveau der Grundwasser erreicht.

Die Temperatur in den Gruben ist eine sehr hohe (35° R.) und wegen der Feuchtigkeit der Luft fast unerträglich.

Die Häuer (Picconieri) arbeiten wegen der Hitze nackt oder nur mit einer kleinen Schürze bekleidet. Das Schwefelgestein ist von so weicher Beschaffenheit, dass es mit einer grossen axtähnlichen Haue losgeschlagen wird.

Der Abbau der Schwefelschicht geschieht durch Pfeilerbau, wobei ein sehr beträchtlicher Theil der Erzmasse zur Sicherung des Baues stehen bleibt. Um die Pfeiler zu gewinnen, schwächt man sie mehr und mehr, bis, meistens unvorhergesehen, ein Einsturz des Daches erfolgt. Den gestürzten und zertrümmerten Massen lässt man Zeit, um festeren Zusammenhalt zu gewinnen, führt dann durch dieselben Stollen und Schächte, um an die Pfeiler zu gelangen. Wenn zwei schwefelführende Schichten übereinander liegen, ist auch der Pfeilerbau ein doppelter. Bei dem Fehlen von Grubenplänen und der Unbekanntschaft mit der Markscheidekunst geschieht es gewöhnlich, dass die Pfeiler der oberen Sohle denen der unteren nicht entsprechen. Berücksichtigt man dabei, dass das Gestein sehr häufig morsch und brüchig ist, so können die zahlreichen Unglücksfälle durch Verschüttung nicht Wunder nehmen.

Die Lage der Schwefelgruben-Arbeiter ist eine höchst beklagenswerthe. Die eigenthümliche Bewohnung des Landes, nicht in nachbarlichen Dörfern, sondern in meilenweit entfernten volkreichen Flecken, bewirkt es, dass die Mehrzahl der Gruben weit entfernt von menschlichen Wohnungen sind. Weder Unternehmer noch Eigenthümer halten es für Pflicht oder Bedürfniss, den Arbeitern ein schützendes Obdach zu errichten, und so schlafen letztere bei der guten Jahreszeit im Freien, dem nässenden Thaue ausgesetzt, während des Winters in der Grube selbst, in schlechter Atmosphäre und unter der Gefahr der Verschüttung. In Erkrankungsfällen finden die Unglücklichen keinen Beistand. Die Hinterbliebenen von Verstorbenen oder Verunglückten sind dem grössten Elende preisgegeben. Die sittliche Erziehung und der Unterricht der arbeitenden Classe ist gänzlich vernachlässigt; Schulen fehlen gänzlich. Sparkassen und irgend welche Anregung zu irgend einer Association gegenseitiger Hülfeleistung giebt es nicht. In Folge dieser Missstände entwickelt sich in den Schwefelgruben in jeder Hinsicht eine verwahrloste, zu Verbrechen geneigte Bevölkerung. Die Gruben gewähren den Uebelthätern der ganzen Insel eine Zuflucht. Der natürliche Reichthum wird eine Quelle des Unheils statt des Segens für das Land.

Die Darstellung des Schwefels geschieht in Sicilien noch allgemein durch Ausschmelzen des Gesteins in den „Calcaroni", wobei durch Verbrennung eines Theils des Schwefels die nöthige Hitze zum Schmelzen des übrigen Theils geliefert wird. Der flüssige Schwefel sickert zu Boden und fliesst in die zu seiner Aufnahme bestimmten Formen ab. Zum Bau eines Calcarone wählt man den Abhang eines Hügels und führt darauf einen gemauerten cylindrischen Ofen von 6—13 Meter Durchmesser und einigen Metern Höhe auf. Hinten stützt sich die Mauer gegen das Erdreich, während sie vorn halbkreisförmig vorragt. Die Sohle des Ofens bekommt eine doppelte Neigung vom Hügel nach aussen und von den Seiten zur Mitte hin, so dass der flüssige Schwefel sich an einer Stelle sammelt und durch den Durchstich der Aussenwand zum Abfluss gelangen kann. Der Boden wird wie eine Tenne festgestampft. Der Innenraum wird nun mit Schwefelgestein gefüllt, indem man die grossen Stücke für sich hineinbringt, das Klein aber zuvor zu Kuchen formt, um dadurch das Durchlaufen des geschmolzenen Schwefels zu erleichtern. Nachdem der cylindrische Hohlraum gefüllt ist, werden die Schwefelerzstücke zu einem den Mauerkranz überragenden Kegel aufgethürmt und mit den ausgebrennten Stücken einer früheren Schmelzung überdeckt.

Der Inhalt eines Calcarone kann zwischen 160000 und 1600000 Kilogrm. schwanken. Bei der Füllung des Ofens lässt man mehrere verticale Canäle frei, welche theils zur Entzündung, theils bei Beginn der Operation zur Unterhaltung des Brandes dienen. Die Entzündung geschieht durch brennende Holzstücke oder Strohbüschel, die man in die Canäle wirft. Wenn die Masse im Innern in Brand gerathen, wird sorgsam von aussen jede Oeffnung verschlossen und der Process, welcher je nach Grösse des Ofens 2—4 Wochen dauert, durch gehöriges Verstärken oder Vermindern der Decke des Haufens (ähnlich wie bei einem Kohlen-Meiler) aufmerksam überwacht, damit die Temperatur

über 115° in richtiger Höhe erhalten wird, da bekanntlich der Schwefel bei 115° schmilzt, bis zu einer Temperatur von 160° dünnflüssig und bei höherer Wärme immer zähflüssiger wird. Das Ablassen des geschmolzenen Schwefels geschieht durch Aufstehen der an der Vorderseite des Calcarone in einer auf etwa $^1/_3$ Meter Breite und $^2/_3$ Meter Höhe angebrachten leichten Mauer befindlichen, mit Thon verschlossenen Löcher. Der Schwefel fliesst in hölzerne Gefässe, deren Boden und Wände vorher mit Wasser befeuchtet werden, damit die Schwefelkuchen sich besser ablösen.

Diese Darstellungsart des Schwefels ist unleugbar mit grossen Verlusten verbunden, denn die Erfahrung hat gelehrt, dass das höchste Ausbringen, welches eine Calcarone ergiebt, 70 p. c., gewöhnlich aber nur 50 p. c. des ganzen Schwefelgehalts beträgt Berücksichtigt man dabei, dass der Selbstkostenpreis von 100 Kilo Rohschwefel sich auf 9—10 Fr. und darüber beläuft, so consumirt man ein Brennmaterial, welches mindestens doppelt so theuer ist, als die englische Kohle in Italien.

Bei der sicilianischen Schwefelgewinnung und Schwefeldarstellung werden demnach nur die an Ort und Stelle zur Verfügung stehenden Kräfte angewendet. Kein Holz zur Zimmerung, keine mechanische Vorrichtung zur Förderung und Wasserhaltung, keine Kohle zum Ausschmelzen. Einer jeden Verbesserung in Bezug auf Bergbau und Darstellung des Schwefels werden sich grosse Schwierigkeiten entgegenstellen, welche vorzugsweise in den Eigenthumsverhältnissen und in den socialen Verhältnissen des Landes ihren Grund haben. Nur die Gesetzgebung kann hier zu Hülfe kommen. Ohne eine Aenderung der bestehenden Zustände wird trotz ihres ungeheuren natürlichen Schwefelreichthums die Insel durch die Concurrenz anderer Länder, welche die Schwefelsäure aus Kiesen darstellen, schwer beeinträchtigt werden. (B.- u. Hüttenm.-Z. **33**. 243.)

## Technische Notizen.

**Gold- und Silberproduction der Bergwerks-Industrie auf dem Westabhange des Felsengebirges in den Jahren 1869—1872.**

| | 1869. | 1870. | 1871. | 1872. |
|---|---|---|---|---|
| Arizona | 1000000 D. | 800000 D. | 800000 D. | 625000 D. |
| Californien | 22500000 | 25000000 | 20000000 | 19049098 |
| Colorado | 4000000 | 3675000 | 4663000 | 4661465 |
| Idaho | 7000000 | 6000000 | 5000000 | 2695870 |
| Montana | 9000000 | 9100000 | 8050000 | 6068339 |
| Nevada | 14000000 | 16000000 | 22500000 | 25548801 |
| Neu-Mexico | 500000 | 500000 | 500000 | 500000 |
| Oregon u. Washington | 3000000 | 3000000 | 2500000 | 2000000 |
| Wyoming | — | 100000 | 100000 | 100000 |
| Utah | — | 1300000 | 2300000 | 2445284 |
| Von anderen Orten | 500000 | 250000 | 250000 | 250000 |
| Ueberhaupt | 61500000 D. | 66000000 D. | 66663000 D. | 63943857 D. |

(B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 301.)

**Ein Beitrag zur Petroleumgewinnung in Galizien,** von Ed. Windakiewicz. Bisher haben fast alle tieferen Bohrlöcher auf Petroleum in Galizien kein günstiges Resultat geliefert, aus der einfachen Ursache, weil das Wasser darin nicht abgedämmt war und die hohen Wassersäulen den Austritt desselben als specifisch leichteren Stoffes aus den communicirenden Klüften hinderten Der in der Petroleumindustrie in Galizien bekannte Industrielle Ignaz Lukasiewicz in Bóbrka versuchte die Wasser nach amerikanischer Art mit gezogenen und zusammengeschraubten Eisenröhren abzudämmen, indem er dieselben im Bohrloche so lange zusammenhängend hinabliess, bis im Bohrloche das Wasser ausbleibt. Nach der so eben (Sept. 1874) von ihm gemachten Mittheilung hat das erste nach amerikanischer Art abgedämmte Bohrloch, welches im März 1874 bis 320 Fuss Tiefe mit amerikanischen Röhren abgedämmt war, so dass sich kein Wasser mehr im Bohrloche zeigte, in 590 Fuss Tiefe, nachdem es noch zwei Mal mit gewöhnlichen Blechröhren vor dem Nachfalle geschützt worden ist, Petroleum erreicht, und es werden daraus seit Mai 1874 regelmässig jeden dritten Tag 150 Garnetz oder 25 Wr. Centner, ohne alles Wasser, auf ein Mal gepumpt. Ein continuirlicher, regelmässiger, selbst geringerer Zufluss giebt aber mehr aus und ist für die Creditfähigkeit dieser Industrie viel wichtiger, als ein kurz anhaltender und plötzlicher grösserer Zufluss. Ein 2. Bohrloch in der Nähe wurde nach dieser Art bereits bis auf 240 Fuss gestossen, und wenn dieses auch Petroleum erreicht hat, so wird das erste, da es noch 5 Zoll Durchmesser in dem tiefsten Punkte hat, weiter vertieft. L. hat Hoffnung, dass in grösseren Tiefen noch mehr Petroleum zum Vorschein kommt. Man sieht daraus, dass nur bei einer rationellen Führung und bei hinlänglichem Capital die Petroleumindustrie in Galizien eine Zukunft haben kann. (Oesterr. Ztschr. **22**. 350.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Feb. 20

No. 2. **Chemisches Central-Blatt.** 13. Januar 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber eine neue Classe organischer Verbindungen, die Carbonyle, und über die wahre Function des gewöhnlichen Camphers, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

# Wochenbericht.

## 1. Allgemeines und Physikalisches.

**K. Lasswitz**, Der Verfall der „*kinetischen*“ *Atomistik* im siebenzehnten Jahrhundert. (Pogg. Ann. **153**. 373.)

**Fritsch**, Lässt sich die Anwendung der lebendigen Kraft in der *mechanischen Wärmetheorie* rechtfertigen? (Pogg. Ann. **153**. 306.)

**A. Wüllner**, Ueber die *Ausdehnung des Quecksilbers* nach den Versuchen von REGNAULT. (Pogg. Ann. **153**. 440.)

**H. Herwig**, Ueber eine Modification des *elektromagnetischen Drehversuches*. (Pogg. Ann. **153**. 263.)

**E. Budde**, *Thermoelektrische Studien*. (Pogg. Ann. **153**. 343.)

**H. Streintz**, Ueber die *Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten*. (Pogg. Ann. **153**. 387.)

**H. Hawig**, Ueber den *galvanischen Leitungswiderstand*. (Pogg. Ann. **153**. 411.)

**A. Crova**, Messung der *elektromotorischen Kraft Volta'scher Säulen* in absoluten Einheiten. (Pogg. Ann. **153**. 272.)

**V. v. Lang**, Ueber die Abhängigkeit des *Brechungsquotienten der Luft* von der Temperatur. (Pogg. Ann. **153**. 448.)

**E. Sell**, Ueber die Anwendung des *Stickoxyd-Schwefelkohlenstofflichtes zu photographischen Zwecken*. Vf. hat genau gleichzeitig mit DELACHANAL u. MERMET (C.-Bl. 1874. 769) eine allerdings anders construirte Lampe zum Verbrennen von Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd beschrieben. Dieselbe besteht aus einem kleinen kugelförmigen Glasgefässe für den Schwefelkohlenstoff, der durch einen Docht zum Brenner in die Höhe gesaugt wird. Um diese kleine Kugel ist eine grössere geblasen. Der Zwischenraum zwischen beiden wird mit kaltem Wasser gefüllt, das die Abkühlung des Schwefelkohlenstoffes bezweckt. Der Brenner ist ein gewöhnlicher WILD- und WESSEL-Brenner, durch den in der Mitte ein rechtwinkelig gebogenes, mit Hahn versehenes Rohr geht, das das Stickoxyd aus einem Glasgasometer zuführt. Das Stickoxyd stellt Vf. in der bekannten Weise aus Eisenchlorür, Kaliumnitrat und Chlorwasserstoffsäure dar. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1522.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**Lecoq de Boisbaudran**, Ueber das *moleculare Gleichgewicht der Lösungen des Chromalauns*. (C. r. **79**. 1491.)

**W. K. Clifford**, Allgemeine Gleichungen für *chemische Reactionen*. (Chem. News **30**. 245.)

**Alex. Naumann**, *Dissociation des Kupfervitriols*. Vf. hat seit Jahren Experimentaluntersuchungen im Gange über die Zersetzung und Rückbildung wasserhaltiger Salze, und dabei hat sich in Bezug auf die Dampfspannung der letzteren ein von den Ergebnissen

Debray's (C.-Bl. 1874. 754) und Wiedemann's (C.-Bl. 1874. 210. 354) abweichendes Resultat ergeben, wahrscheinlich in Folge unzureichender Dauer der Beobachtungen letztgenannter Forscher. Der Schwerpunkt der Versuchsergebnisse des Vf's. liegt darin, dass sich für eine bestimmte Temperatur eine constant bleibende Spannung eines wasserhaltigen Salzes nicht beobachten lässt. Diese Erscheinung erklärt Vf. aus der Unmöglichkeit, ein wasserhaltiges Salz bei irgend einer bestimmten Temperatur dauernd in einer gleichen u. gleichbleibenden Beschaffenheit zu erhalten. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1573.)

## 3. Anorganische Chemie.

**F. M. Raoult,** Anwendung der *Retortenkohle bei der Destillation der Schwefelsäure.* Schwefelsäure lässt sich gefahrlos destilliren, wenn man eine gewisse Menge in kleinere Stücke zerschlagene Retortenkohle zusetzt. Letztere wird ausserordentlich wenig angegriffen; sie verliert nach langem Gebrauche nur sehr unbedeutend an Gewicht. Uebrigens wird sie dadurch abfärbend wie Graphit und könnte in diesem Zustande vielleicht Verwendung finden. (C. r. **79**. 1262.)

**W. Spring,** Vorläufige Mittheilung über das Verhalten des *chlorigsauren Kalis zu Phosphoroxychlorid.* Leitet man zu gut abgekühltem chlorigs. Kali Phosphoroxychlorid, so entweicht ein gelbgrünes Gas, das durch Wasser oder Kalilauge reichlich absorbirt wird, aber keine Chlorigsäure oder chlorigs. Kali wird dabei regenerirt, sondern Unterchlorigs. oder unterchlorigs. Kali; dass das Gas kein Chlor war, wurde mittels der Wolters'schen Reaction ermittelt. Auch $Cl_2O_3$, über $PCl_5$ geleitet, liefert $Cl_2O$, oft unter heftiger Explosion. Wenn sich diese Resultate verallgemeinern, so werden sich vielleicht daraus theoretische Schlüsse in Betreff der Valenz des Chlors ergeben; auch ist Vf. damit beschäftigt, die Einwirkung des $PCl_5$ oder $POCl_3$ auf die anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen des Chlors zu ermitteln und hofft bald darüber berichten zu können. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1584.)

**A. Ditte,** Untersuchungen über die *Zersetzung einiger Salze durch das Wasser.* In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen (C.-Bl. 1874. 770) hat Vf. das Verhalten eines *schwefels. Kalikalkdoppelsalzes* von der Formel $2(SO_3,CaO),SO_3KO,3HO$ zum Wasser studirt. Dieses Salz entsteht, wenn man in eine conc. Lösung von schwefelsaurem Kali pulverförmigen schwefels. Kalk bringt. Es bildet glänzende Krystallnadeln, welche durch das Wasser in der Art verändert werden, dass dieses ihm nach längerem Auswaschen das schwefels. Kali allmälig entzieht, so dass schliesslich nur noch schwefels. Kalk übrig bleibt. Den Verlauf dieser Erscheinung hat Vf. genauer untersucht und knüpft Betrachtungen an über die Dissociation der Salze. (C. r. **79**. 1254.)

**D. Gernez,** Ueber die *Lösungen des Chromalauns.* (C. r. **79**. 1332.)

**N. Beketoff,** Ueber die Einwirkung von *Wasserstoff auf Silbernitrat.* (C. r. **79**. 1413.)

## 4. Organische Chemie.

**V. Meyer** und **J. Locher,** *Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Alkohole und Alkoholradicale* durch Farbenreactionen. Die von den Vff. hierzu als brauchbar empfohlene Methode gründet sich auf das verschiedene Verhalten der Nitrolsäuren und der Pseudonitrole (vergl. C.-Bl. 1874. 449). Handelt es sich darum zu entscheiden, ob ein Jodür der Reihe $C_nH_{2n+1}J$ ein primäres, secundäres oder tertiäres Alkoholradical enthält, so braucht man dasselbe nur mit Silbernitrit zu destilliren und das Destillat mit Kali und salpetriger Säure zu behandeln. Erhält man hierbei eine Rothfärbung (Nitrolsäurebildung), so liegt sicher ein primäres, erhält man eine Blaufärbung, so liegt ebenso gewiss ein secundäres Alkoholradical vor; das Ausbleiben einer jeden Färbung endlich beweist, dass das vorliegende Alkoholradical ein tertiäres ist. Die Vff. haben gefunden, dass eine Menge von 0,3 bis 0,5 Grm. eines Jodürs genügt, um seine Natur mit aller Schärfe festzustellen. Sie geben hierfür Belege. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1510.)

**E. Bourgoin,** Einwirkung von *Chlor auf Acetylenperbromid.* Hierbei wird der ganze Wasserstoff und die Hälfte des Broms durch Chlor ersetzt: $C_4H_2Br_4 + Cl_6 = 2HCl + C_4Cl_4Br_2$. (C. r. **79**. 1497.)

**Berthelot,** Einwirkung der *Wärme auf gewöhnliche Aldehyde.* Der folgende Versuch lässt die Relationen des Kohlenoxydes mit dem gewöhnlichen Aldehyd in einem neuen Lichte erscheinen. Vf. verdampfte Aldehyd in Wasserstoff, so dass ein Gasgemenge von 5 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Aldehyddampf erhalten wurde, und erhitzte dasselbe $^1/_2$ Stunde lang bis fast zur Rothglühhitze. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Gas analysirt und es ergab sich, dass der Aldehyd sich glatt in Kohlenoxyd und Methan zerlegt hatte: $C_4H_4O_2 = C_2H_2,C_2O_2H_2 = C_2O_2 + C_2H_4$. $^1/_6$ des Gasgemenges hatte der Zersetzung widerstanden; wieder $^1/_6$ war verschwunden, wahrscheinlich in Folge polymerer Condensationen. (C. r. **79**. 1100.)

**W. Heintz,** Bemerkungen zu der Mittheilung von N. Sokoloff und P. Latschinoff

(C.-Bl. 1874. 755) über die Einwirkung des *Ammoniaks auf Aceton*. (Ber. Chem. Ges. 7. 1518.)

**E. Grimaux**, Ueber die *Ureide der Brenztraubensäure; Synthese eines Homologen des Allantoins; Synthese der Parabansäure*. Die Harnsäure u. ihre Verwandten, das Sarkosin und das Xanthin, scheinen durch Substitution der Reste von Aldehyd- oder Acetonsäuren für Wasserstoff in zwei Molekülen Harnstoff zu entstehen. Es erschien deshalb interessant, die Einwirkung des Harnstoffes auf eine Acetonsäure, nämlich die Brenztraubensäure, zu untersuchen. In einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1874. 627) hat Vf. dargethan, dass bei dieser complexen Reaction verschiedene Körper entstehen, je nach den relativen Mengen von Säure und Harnstoff. Die dort gegebenen Formeln waren zunächst nur ein Ausdruck für die ersten analytischen Resultate. Vf. hat das Studium dieser Verbindungen fortgesetzt, in der Absicht, die Formel mit Sicherheit festzustellen. In der vorliegenden Arbeit beschränkt er sich auf eine Untersuchung des Derivates, welches entsteht, wenn man überschüssigen Harnstoff auf Brenztraubensäure einwirken lässt. Man benutzt 2 Thle. fein gepulverten Harnstoff mit 1 Thl. Brenztraubensäure (Siedep. 160—170°) und erwärmt das Gemenge einige Stunden lang auf 100°. Die Masse wird bald flüssig unter Entwickelung von Kohlensäure. Dann trübt sie sich, wird dick und gesteht zu einer festen Masse. Nach vollendeter Reaction zieht man das Product mit überschüssigem siedenden Alkohol aus, filtrirt, löst den Rückstand in der 10fachen Menge siedenden Wassers und filtrirt heiss; die Lösung scheidet beim Erkalten weisse glänzende Krystalle in Form rhombischer Tafeln ab, welche an der Luft oder bei 100° getrocknet, der Formel $C_5H_8N_4O_3$ entsprechen. Ihre Entstehung entspricht der Gleichung:

$$C_3H_4O_3 + 2CON_2H_4 = C_5H_8N_4O_3 + 2H_2O.$$

Vf. nennt den neuen Körper *Pyvuril*, um an seinen Ursprung zu erinnern. Das Pyvuril ist in Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in dem zehnfachen Gewichte siedenden Wassers und auch löslich in Ammoniak, ohne aber eine Verbindung mit diesem einzugehen. Es kann bis 145° erhitzt werden, ohne an Gewicht zu verlieren; erst bei 155° zersetzt es sich und verwandelt sich in eine neue, aus kleinen gelben Blättchen bestehende Verbindung, welche unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Alkalien ist und aus letzterem durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, abgeschieden wird. Stärker erhitzt, schmilzt es und zersetzt sich unter Entwickelung von Cyan- und ammoniakalischen Dämpfen und hinterlässt einen kohligen Rückstand. Mit Barytwasser gekocht, giebt es Harnstoff, welcher sich zum Theil in kohlensaures Ammoniak, Oxalat und eine kleine Menge eines löslichen Barytsalzes zersetzt. Das Pyvuril fällt die Metallsalze nicht, mit Ausnahme des salpeters. Quecksilbers, mit welchem es einen reichlichen weissen Niederschlag giebt. Ein Gemenge einer wässerigen Lösung von Pyvuril und salpetersaurem Silber giebt nach Zusatz von Kali einen voluminösen weissen Niederschlag. Mit conc. Chlorwasserstoffsäure erhitzt, löst es sich. Die im Wasserbade abgedampfte Flüssigkeit giebt einen syrupartigen Rückstand, welcher mit Alkohol versetzt in eine weisse krystallinische Substanz übergeht. Diese Krystalle, mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt scheinen nach einer vorläufigen Analyse die Formel $C_4H_4N_4O_2$ zu haben und würden einem brenztraubens. Harnstoffe, $CON_2H_3(C_3H_3O)$, entsprechen. Die Spaltung des Pyvurils unter dem Einflusse der Chlorwasserstoffsäure entspricht der Formel

$$C_5H_8N_4O_3 = CON_2H_4 + C_4H_4N_2O_2.$$

In der That enthält die alkoholische Lösung Harnstoff. Salpetersäure verhält sich analog. Wenn man das Pyvuril in der Wärme löst und erkalten lässt, so gesteht die Masse zu Krystallen von salpetersaurem Harnstoff. Bei längerer Einwirkung zersetzt sich letzterer unter Bildung von Kohlensäure und salpeters. Ammoniak, und wenn man das Abdampfen weiter fortsetzt, so erhält man eine teigige gelbliche Masse, welche, aus der 25fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisirt, ein Nitroproduct von der Zusammensetzung des *nitrobrenzweins. Harnstoffes*, $C_4H_3(NO_3)N_2O_2$, giebt. Diese Verbindung ist derselbe gelbe Körper, den Vf. früher schon erhalten und damals durch die Formel $C_{12}H_{16}N_8O_{11}$ bezeichnen zu müssen geglaubt hat. Sie krystallisirt in schönen gelben Nadeln, welche bei 145° noch kein Wasser verlieren. Oberhalb dieser Temperatur verwandelt sie sich in ein graulich gelbes Pulver, welches in Wasser gelöst wieder die ursprünglichen Nadeln giebt, während sich gleichzeitig ein Theil davon zersetzt und einen braunen unlöslichen Rückstand bildet. Noch stärker erhitzt, zerstört sich die Verbindung u. giebt unter anderen Producten Cyansäure und salpetrige Dämpfe. Sie ist im siedenden Alkohol unlöslich, wenig löslich in kaltem Wasser, in heissem leichter (1 : 30), in Alkalien löst sie sich in der Kälte zu einer dunkelgelben Flüssigkeit auf, greift das kohlensaure Calcium beim Sieden an und giebt damit ein gelbes lösliches Kalksalz. Sie fällt das essigsaure Blei und das salpeters. Blei; beide Niederschläge sind voluminös und schwer zu waschen. Das Silberderivat gab bei der Analyse wenig übereinstimmende Zahlen. Mit Barytwasser gekocht, zersetzt sie sich rasch zu Harnstoff, Oxalat und einem löslichen Barytsalze.

Wenn man statt der Brenztraubensäure Tribrombrenztraubensäure auf Harnstoff einwirken lässt, so erhält man einen Körper, den Vf. in seiner ersten Mittheilung schon er-

wähnt und durch die Formel $C_5H_3Br_3N_4O_2$ bezeichnet hat. Er nennt denselben *Tribromanhydropyvuril*. Dasselbe entsteht wie das Pyvuril, doch unter Elimination von einem Molekül Wasser mehr. Das Pyvuril verdient insofern einige Beachtung, als es einer Classe von Diureiden angehört, von denen bis jetzt noch kein Glied durch Synthese dargestellt worden ist. Es enthält Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältnisse wie die Harnsäure und deren Verwandte und ist überdies ein Homologes des Allantoins, $C_4H_6N_4O_3$, dem es im Aussehen und in der Gesammtheit seiner Eigenschaften ähnelt. Das Allantoin ist ein Glyoxyldiureid, das Pyvuril ist ein Diureid der Brenztraubensäure, welche homolog mit der Glyoxylsäure ist:

$$\underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylsäure}} + \underbrace{2CON_2H_4}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_4H_6N_4O_3}_{\text{Allantoin}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{C_3H_4O_3}_{\text{Brenztraubens.}} + \underbrace{2CON_2H_4}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_5H_6N_4O_3}_{\text{Pyvuril}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Es ist wahrscheinlich, dass man mit Glyoxylsäure, wenn nicht Allantoin selbst, so doch ein Glyoxyldiureid erhalten würde, welches isomer mit dem Allantoin ist. Die übrigen Acetonsäuren, z. B. die Mesoxalsäure, die Carbacetoxylsäure etc., und die Aldehydsäuren mit drei Atomen Kohlenstoff scheinen zur Synthese wahrer Harnstoffverbindungen zu führen. (C. r. **79**. 1304.)

Das Spaltungsproduct $C_4H_4N_2O_2$, das Monoureid der Brenztraubensäure, welches durch Einwirkung von Salzsäure auf Pyvuril entsteht, sowie sein Nitroderivat, stehen mit dem Malonylharnstoffe (Barbitursäure) und dem Nitromalonylharnstoffe (Dilitursäure) in folgenden Relationen:

| | |
|---|---|
| $C_3H_4O_4$<br>Malonsäure | $C_3H_4O_3$<br>Brenztraubensäure |
| $C_4H_4N_2O_3$<br>Malonylharnstoff | $C_4H_4N_2O_2$<br>Monoureid d. Brenztraubens. |
| $C_4H_3(NO_2)N_2O_5$<br>Dilitursäure | $C_4H_3(NO_2)N_2O_3$<br>Nitroderivat des obigen. |

Es bestehen also auffallende Beziehungen zwischen den Harnsäureverbindungen u. den Derivaten der Brenztraubensäure. Eine neue Reaction, welche Vf. in der vorliegenden Mittheilung angiebt, macht diese Analogien zur Evidenz; in der That kann man das Pyvuril durch indirecte Oxydation in Oxalylharnstoff oder in Parabansäure, welche ein gewöhnliches Oxydationsproduct verschiedener Harnsäureverbindungen ist, überführen. Mischt man das obige Nitroderivat $C_4H_3(NO_2)N_2O_2$ mit dem 25—30fachen Gewichte Wasser und dem 2—3fachen Gewichte Brom und destillirt, bis die Flüssigkeit in der Retorte farblos wird, so geht mit den Wasserdämpfen ausser dem überschüssigen Brom ein schweres Oel über, welches sich am Boden der Vorlage ansammelt, während in der wässrigen Lösung Bromwasserstoffsäure und ein krystallisirbarer Körper enthalten ist. Das ölige Product mit einer alkoholischen Lösung behandelt, besitzt die Charaktere des *Brompikrins*. Es ist sehr dicht, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt einen eigenthümlichen, sehr stechenden Geruch und stösst bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe aus, die die Augen stark reizen. Die wässerige Lösung, welche mit dem Brompikrin zu gleicher Zeit überdestillirt ist, sowie den Inhalt der Retorte dampft man im Wasserbade ab und reinigt die Krystalle, die sich dabei ausscheiden, durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Wasser. Im reinen Zustande bilden sie Prismen, welche selbst unter dem Mikroskope ganz das Ansehen der Parabansäure haben. Sie sind leicht löslich in Wasser, von saurem Geschmack und geben beim Erhitzen stechend riechende Dämpfe, sowie ein weisses Sublimat. In Ammoniak gelöst geben sie gelbe Nadeln, welche das Aussehen des krystallisirten oxalursauren Ammoniaks besitzen. Ihre Lösung giebt, nachdem sie mit Kali erhitzt und mit Essigsäure übersättigt ist, mit Kalksalz einen reichlichen Niederschlag; endlich wird sie durch salpeters. Silber nach Hinzufügung von Ammoniak gefällt. Alle diese Eigenschaften sind die des *Oxalurharnstoffes (Parabansäure)*, und auch die Analyse führt zu übereinstimmenden Resultaten. Die Spaltung, durch welche dieser Körper entsteht, entspricht der Gleichung

$$\underbrace{C_4H_3(NO_2)N_2O_2}_{\text{Nitroproduct des Brenztraubensäureureids.}} + 6Br + H_2O = CBr_3NO_2 + \underbrace{C_3H_2N_2O_3}_{\text{Parabansäure.}} + 3HBr$$

Durch diese Reaction steht nun auch das in der obigen Gleichung auftretende Nitroproduct $C_4H_3(NO_2)N_2O_2$ zur Dilitursäure (Nitromalonylharnstoff) $C_4H_3(NO_2)N_2O_5$ in Beziehung, welche letztere Säure mit Chlorcalcium Chlorpikrin giebt. (C. r. **79**. 1478.)

**J. van't Hoff**, Beiträge zur Kenntniss der *Cyanessigsäure* und *Malonsäure*. Bei der Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure erhält man, wie früher (C.-Bl. 1874. 756) erwähnt, Kohlensäure und Bromwasserstoff, während sich Bromammonium ausscheidet. Wasser fällt aus der so erhaltenen Lösung ein schweres Oel von den Eigenschaften des Bromoforms aus, während die davon getrennte Flüssigkeit an Aether eine Säure abgiebt. Vermittels einiger Tropfen Wasser scheidet sich aus der letzteren eine Krystallmasse ab, die nach Reinigung bei 142° schmilzt; das neue Product ist *Dibromacetonitril*, und seine Entstehung lässt sich durch die Annahme erklären, dass sich aus der Cyanessigsäure in erster Linie Dibromcyanessigsäure bildet, welche sich dann unter Kohlensäureabspaltung zersetzt:

$$Cy.CH_2.COOH + 2Br_2 = CyCBr_2.COOH + 2BrHCy.CBr_2.COOH = CO_2 + CBr_2H.Cy.$$

*Aethylmalonsaures Kali.* Wird Malonsäure-Aethyläther mit einem Molekül Kali, beide in alkoholischer Lösung, behandelt, so erstarrt die ganze Menge zu einem Krystallbrei, der, mit trocknem Aether ausgewaschen, das genannte Salz hinterlässt. Bei Erwärmung spaltet sich dieses Salz, ganz wie Henry für das entsprechende Oxalsäurederivat fand, in Malonsäureäther und malons. Kali. — *Chlormalonsäure-Aethyläther.* Aethylmalons. Kali wirkt auf Phosphorpentachlorid unter Bildung von Phosphoroxychlorid u. Chlorkalium ein; nach Entfernung des ersteren geht ungefähr zwischen 170 und 180° eine Flüssigkeit über von den Eigenschaften des Chlormalonsäure-Aethyläthers:

$$COOK.CH_2.COOC_2H_5 + PCl_5 = POCl_3 + ClK + COCl.CH_2.COOC_2H_5.$$

Er zersetzt sich mit Wasser, wie ein Säurechlorid; in der so erhaltenen Flüssigkeit tritt bei Erwärmung mit Kali Alkohol auf, während sich aus dem Rückstand Malonsäure erhalten lässt. Vf. hofft hieraus vermittels Schwefelharnstoff Sulphobarbitursäure zu erhalten, ähnlich wie Schwefelhydantoin aus Chloressigsäureäther und Sulphoharnstoff entsteht. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1571.)

**J. Ponomareff**, Ueber die *Umwandlung des Persulphocyans*. (C. r. **78**. 1335; C.-Bl. 1874. 597.)

**P. Jannasch** und **A. Dieckmann**, Ueber *Aethyltoluol*. Dieses wurde durch Synthese aus Parabromtoluol und Jodäthyl unter Einwirkung von Natrium erhalten. Die Hoffnung, entsprechend dem Paramethyltoluol ein krystallisirtes, höher schmelzendes Paraäthyltoluol zu gewinnen, ging nicht in Erfüllung. Das reine Aethyltoluol ist eine auch in Kältemischungen nicht erstarrende Flüssigkeit. Der Siedepunkt wurde, aber erst nach sehr häufig wiederholter Destillation, schliesslich constant bei 161—162° gefunden. Die Vff. hielten es indessen trotzdem für rathsam und nothwendig, einen positiven Beweis von der Reinheit resp. vom Freisein ihres Kohlenwasserstoffs von Isomeren dadurch zu geben, dass sie einen Theil desselben der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure unterwarfen, die gebildete Paratoluolsäure mit Doppelspathpulver sättigten und sich überzeugten, dass auch die letzte, über Schwefelsäure eingetrocknete Mutterlauge einzig und allein die charakteristischen Formen des paratoluylsauren Kalkes zurückliess. — Dagegen giebt das Aethyltoluol beim Nitriren mit kalter concentrirter Salpetersäure zwei isomere Dinitroverbindungen, $C_9H_{10}(NO_2)_2$, und verhält sich demnach hierbei analog dem Paramethyltoluol, nur mit dem Unterschiede, dass die Dinitroverbindungen des letzteren beide krystallisiren. Beide Dinitroäthylverbindungen geben, mit Salpeterschwefelsäure weiter nitrirt, dieselbe bei 92° schmelzende Tinitroverbindung $C_9H_9(NO_2)_3$. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1513.)

**V. Meyer**, Ueber die *isomeren Dibrombenzole*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1560.)

**C. Wurster** und **E. Nölting**. Zur *Constitution einiger substituirter Benzole*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1564).

**C. Liebermann**, Erwiderung gegen E. Schmidt in Bezug auf das *Chrysen*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1407.)

**E. Schmidt**, Zur Abwehr gegen Liebermann in Bezug auf das *Chrysen*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1521.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**R. Maly**, Ueber die Entstehung der *Fleischmilchsäure (Paramilchsäure) durch Gährung*. Wie Vf. früher (C.-Bl. 1874. 669) mitgetheilt, bildet sich unter dem Einflusse der todten Magenschleimhaut aus Kohlenhydraten Milchsäure und zwar, wie dort erwähnt, Gährungsmilchsäure. Daneben aber findet sich auch, zwar nicht immer, aber doch in vielen Fällen, eine gewisse Menge Fleischmilchsäure (Paramilchsäure). Vf. hat mehrfach die betreffenden durch Schleimhautstücke eingeleiteten Gährungsversuche modificirt, konnte aber nicht eruiren, unter welchen Umständen sich die Fleischmilchsäure bildete. In einem Falle aber war die ganze Menge der (aus Traubenzucker) gebildeten Säure Fleischmilchsäure. Obwohl man bisher gewohnt war, die genannte Säure nur im Muskel zu finden, so kann nach diesen Erfahrungen ihre Entstehung bei der Gährung und neben der Gährungsmilchsäure doch nicht seltsam erscheinen, seit durch die Untersuchungen von Wislicenus nachgewiesen ist, dass die eigentliche Fleischmilchsäure in ihrer Structur mit der Gährungsmilchsäure identisch ist (denn beide geben dieselben Zersetzungs- und dieselben Oxydationsproducte),

und dass es sich dabei nur um eine feinere physikalische Isomerie handeln kann, die ihren Ausdruck in der verschiedenen Grösse des Krystallwassergehaltes und der optischen Activität findet. Als Material, aus dem die Fleischmilchsäure des Muskelsystems entsteht, werden nunmehr auch die gewöhnlichen Kohlehydrate in Erwägung gezogen werden müssen; bislang hat man dabei (Hilger u. A.) immer blos an den Inosit gedacht, welcher allerdings auch in Berührung mit Käse Fleischmilchsäure liefert. Ebenso gewinnt der Ort im Organismus, in den die Entstehung der genannten Säure zu verlegen ist, eine grössere Breite; denn der Traubenzucker ist nicht auf den Muskel beschränkt, sondern von sehr allgemeiner Verbreitung. Endlich wird auch die fermentative Entstehung der Fleischmilchsäure im Thiere nicht unwahrscheinlich, wenn man sich erinnert, dass die Säurebildung im frisch ausgeschnittenen Muskel verhindert wird durch Erhitzen auf 100°. (Ber. Chem. Ges. 7. 1567.)

**Ad. Dupré,** Ueber den *alkaloidartigen Körper im Organismus*. In Bezug auf die Mittheilungen von Selmi, Rörsch, Fassbender und Schwanert (C.-Bl. 1873 und 1874) bemerkt Vf., dass er in Gemeinschaft mit Jones schon im Jahre 1866 die Existenz eines alkaloidartigen Körpers in allen Organen, Geweben und Flüssigkeiten des menschlichen und thierischen Körpers nachgewiesen habe (Proc. Royal Soc. 15. 73). Der fragliche Körper würde mittels sehr verdünnter Schwefelsäure aus den betreffenden Theilen ausgezogen und liess sich dann aus der alkalisch gemachten Lösung, nicht aber aus der sauren, mit Aether ausschütteln. Seine schwach saure Lösung wurde durch Jod, Jodquecksilberkalium, Phosphormolybdänsäure, Goldchlorid, Platinchlorid u. s. w. gefällt. Die diesen Körper am besten charakterisirende Eigenschaft ist aber die blaue Fluorescenzerscheinung, welche seine Lösungen zeigen, besonders die schwefels. Lösung, ähnlich der einer Lösung von schwefels. Chinin. Die Vff. bezeichneten diesen Körper als *animalisches Chinoidin*. Es ist damals nicht gelungen, wägbare Mengen reiner Substanz darzustellen. Um aber einigen Anhalt zu geben, erwähnt Vf., dass er aus 3 Pfd. Schafsleber 3 Grm. einer Lösung erhielt, in welcher, nach schwachem Ansäuren mit Schwefelsäure, die Intensität der Fluorescenz etwa der einer gleich stark angesäuerten Lösung von 0,2 Grm. schwefels. Chinin per Liter gleich kam. Dieselbe Lösung gab deutliche Niederschläge mit den oben angeführten Reagentien. Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass die normale Gegenwart eines alkoloidartigen Körpers in allen Organen u. s. w. des menschlichen Körpers, bei gerichtlich chemischen Untersuchungen auf Alkaloide zur grössten Vorsicht mahnt. (Ber. Chem. Ges. 7. 1491.)

**E. Harnack,** Ueber die *Wirkung des Atropins und Physostigmins auf Pupille u. Herz*. (Med. C.-Bl. 1874. 876.)

## 8. Technische Chemie.

**Th. Blair,** Verfahren zur *Darstellung von Eisenschwamm* für die Fabrication von Stahl. Man hat sich bekanntlich vielfach bemüht, das in Eisenerzen enthaltene Eisen ohne einen Schmelzprocess, nämlich durch Einwirkung von Kohle auf dieselben bei geringerer Hitze, in den metallischen Zustand zu versetzen, und es so zunächst als eine schwammartige Masse, als sogenannten Eisenschwamm darzustellen, um es sodann zur Erzeugung besonders von Stahl zu verwenden. Es ist aber bisher nirgends gelungen, dieses Verfahren dauernd einzuführen; auch Chenot hat die längere Zeit von ihm betriebene Erzeugung von Eisenschwamm wieder aufgegeben. Es waren besonders zwei Schwierigkeiten, welche dies veranlassten. Die erste derselben bestand darin, dass es bei der Weite, welche die zum Erhitzen des Eisenerzes mit Kohle bestimmten Röhren bei der technischen Anwendung des Verfahrens nothwendig haben müssen, nicht gelang, regelmässig eine völlige, bis zu dem centralen Theile der Masse sich erstreckende Reduction zu erzielen, dass also das Product mehr oder weniger unreducirtes Erz enthielt, und dass dieses auf die Herdwände des zur weiteren Verarbeitung des Productes dienenden Ofens zerstörend wirkte. Die zweite Schwierigkeit bezog sich darauf, dass der Eisenschwamm beim Erkalten, oder indem man ihn im heissen Zustande in den zu seiner Verarbeitung bestimmten Ofen brachte, sich zum Theil wieder oxydirte. Dem Vf. ist es nun durch vierjährige Bemühungen gelungen, diese Schwierigkeiten zu überwinden, und das Verfahren zur Erzeugung von Eisenschwamm so zu gestalten, dass es sich für die Praxis eignet. Auf den Blair Iron and Steel Works in Glenwood bei Pittsburg sind sechs Oefen zur Darstellung von Eisenschwamm nach seinem Verfahren im Betriebe. In der Quelle, der wir diese Mittheilung entnehmen, befindet sich nun eine ausführliche Beschreibung der zur Darstellung des Eisenschwammes dienenden Oefen, und daran knüpfen sich folgende Bemerkungen. Die für die Erzeugung des Eisenschwammes aufzuwendenden Kosten, aus einem mehr als dreijährigen gewerbmässigem Betriebe des Verfahrens abgeleitet, betragen per Tonne in dem Schwamm enthaltenen Eisens im Durchschnitte ungefähr 1 Pfd. Sterl. weniger, als die Kosten für die Erzeugung von Roheisen aus denselben Erzen. Aus allen mässig reichen Erzen — es müssen nicht nothwendig sehr reiche sein —, welche zur Erzeugung der ordinäreren Sorten von Bessemer-Roheisen rein genug sind, kann man mit Sicherheit einen vorzüglich guten Eisenschwamm darstellen. Die beste Art, den Eisenschwamm zu verwenden, ist bei dem gegenwärtigen Stande der Technik die,

dass man ihn beim Siemens-Martin-Process statt Schmiedeeisens benutzt. Es bedarf dabei keines neuen Apparates und keiner neuen Behandlung irgend welcher Art. Man bringt einfach den kalten Eisenschwamm in das Roheisenbad; er verschwindet sofort unter der Schlacke und schmilzt wegen seiner Porosität rasch; die Kieselsäure und alle erdigen Unreinigkeiten, welche in ihm enthalten waren, steigen an die Oberfläche, und das Eisen bleibt zurück. Die Menge der Schlacke ist etwas grösser, als bei Verwendung von Schmiedeeisen; aber wenn ein armes Erz verwendet wird, sticht man auch den Ueberschuss der Schlacke ab. Früher hielt man es für nöthig, den Eisenschwamm kalt zu Schirbeln von ungefähr $^1/_3$ der Dichtigkeit des Eisens zu comprimiren; jetzt wird dieses Verfahren aber nur bei dem sehr feinen Eisenschwamm angewendet; der grobe giebt eben so gute Resultate, wenn man ihn im lockeren Zustande verwendet.

Die Verwendung von Eisenschwamm bei der Fabrication von Stahl nach dem Siemens-Martin'schen Verfahren gewährt offenbar folgende Vortheile: Der Eisenschwamm ist erstens besser als das durch irgend eine indirecte Methode aus demselben Erze erhaltene Material. Bei seiner Darstellung wird nur das Eisen reducirt. Aus der in dem Erz enthaltenen Kieselsäure z. B. wird kein Silicium reducirt, sondern die Kieselsäure bleibt unverändert und geht schliesslich in die Schlacke: ein für die Darstellung von feinem Stahl besonders schädlicher Stoff wird also so beseitigt. Dasselbe gilt auch von den meisten anderen Verunreinigungen der Eisenerze. Es gilt jedoch nicht von Schwefel und Phosphor, wenn sie in dem Erze mit dem Eisen verbunden sind. Der Eisenschwamm ist zweitens wohlfeiler als irgend ein Material, welches durch irgend eine indirecte Methode aus demselben Erze erhalten werden kann. Die Verwendung von rohem Erze bei dem Siemens-Martin-Processe ist durchaus kein Aequivalent; man kann nur so viel rohes Erz verwenden, um das bei dem Processe durch Oxydation verloren gehende Eisen zu ersetzen. Das sonstige Material, welches man in das Bad bringt, ist weniger rein, als der Eisenschwamm, und kostet im Durchschnitte mehr, als Roheisen, während der Eisenschwamm weniger kostet. (Engin. 1874. 126; Pol. C.-Bl. **28**. 1467.)

**Fr. v. Uchatius**, Ueber *Stahlbronce*. Vortrag, gehalten im k. k. Artillerie-Arsenale in Wien. (Oesterr. Ztschr. **22**. 445. 458. 466. 479.)

**F. A. Thum**, Belgischer *Glas-Zinkofen für Blendeverhüttung*. (Oesterr. Ztschr. **22**. 437.)

**Ed. Windakiewicz**, Ueber die Einfuhr *fremden Petroleums, Erdpeches etc.* nach Oesterreich-Ungarn. (Oesterr. Ztschr. **22**. 450.)

**A. Kielmeyer**, *Anilinschwarz* mit ferrocyanwasserstoffsaurem Anilin. (Pol. J. **214**. 324.)

---

## Ueber eine neue Classe organischer Verbindungen, die Carbonyle, und über die wahre Function des gewöhnlichen Camphers,

von

BERTHELOT.

Den Namen Carbonyle schlägt Vf. für eine Gruppe organischer Verbindungen vor, von welcher bis jetzt drei Glieder bekannt sind: der gewöhnliche *Campher*, das *Allylenoxyd* oder *Dimethylencarbonyl*, welches Vf. vor einigen Jahren durch directe Oxydation des Allylens erhalten hat, und endlich das *Diphenylencarbonyl* oder das *Diphenylenaceton* von FITTIG u. OSTERMAYER:

| | |
|---|---|
| Allylenoxyd oder Dimethylencarbonyl | $C_6H_4O_2$ oder $(C_2H_3,C_2H_3)C_2O_2$ |
| Diphenylencarbonyl | $C_{26}H_8O_2$ oder $(C_{12}H_4,C_{12}H_4)C_2O_2$ |
| Campher oder Terebutylencarbonyl | $C_{20}H_{16}O_2$ oder $(C_{10}H_8,C_8H_8)C_2O_2$ |

Das Subaron, $C_{14}H_{12}O_2$, besitzt wahrscheinlich eine gleiche Constitution.

Diese Körper können als die Typen homologer Reihen und einer Menge anderer Verbindungen betrachtet werden, welche dieselben charakteristischen Reactionen besitzen, nämlich:

1. Die Carbonyle können Wasserstoff fixiren und sich in Alkohole umwandeln; umgekehrt können die so entstandenen Alkohole durch Wasserstoffverlust wieder in Carbonyle übergehen:

$C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_4(H_2O_2)$, Allylenhydrat
$C_{20}H_{16}O_2 + H_2 = C_{20}H_{16}(H_2O_2)$, Campholalkohol.

Diese allgemeine Reaction dient bereits zur Charakterisirung der Aldehyde und zwar sowohl der eigentlichen oder primären Aldehyde, als der secundären Aldehyde oder Acetone und der gemischten Aldehyde, unter denen auch die Chinone fungiren.

2. Die Carbonyle können direct oder indirect aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Substitution von Sauerstoff für Wasserstoff entstehen.

| | |
|---|---|
| $C_{2n}H_{2(n-p)}H_2[—]$ giebt | $C_{2n}H_{2(n-p)}O_2[—]$ |
| Propylen, $C_6H_4,H_2[—]$, giebt | $C_6H_4O_2[—]$ |
| Campherhydrür, $C_{20}H_{16}H_2[—]$, giebt | $C_{20}H_{16}O_2[—]$ |
| Fluoren, $C_{26}H_8,H_2[—]$, giebt | $C_{26}H_8O_2[—]$ |

Sie können aber auch direct durch Oxydation (mittels Chromsäure) aus noch weniger gesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten werden, welche aus den vorigen durch Wasserstoffverlust entstehen.

| | |
|---|---|
| Allylen, $C_6H_4 + O_2$, giebt | $C_6H_4O_2$ |
| Campher, $C_{20}H_{16} + O_2$, giebt | $C_{20}H_{16}O_2$ |

Diese beiden Arten der synthetischen Darstellung entsprechen dem Verhalten der eigentlichen Aldehyde und der secundären Aldehyde oder Acetone. Denn durch directe Oxydation vermittels reiner Chromsäure erhält man:

aus Aethylen $C_4H_4 + O_2$ $C_4H_4O_2$ : Aethylaldehyd
„ Propylen $C_6H_6 + O_2$ $C_6H_6O_2$ : Aceton (und zugleich Propylaldehyd);

andererseits durch indirecte Oxydation

| | |
|---|---|
| aus Aethylenwasserstoff $C_4H_4(H_2)$ | $C_4H_4(O_2)$ |
| „ Propylenwasserstoff $C_6H_6(H_2)$ | $C_6H_6(O_2)$ |

Aber die Kohlenwasserstoffe, aus denen die eigentlichen Aldehyde und die Acetone durch die letzt erwähnte Substitution entstehen, sind gesättigt, während die Kohlenwasserstoffe, welche die Carbonyle liefern, ungesättigt sind. Hierin liegt ein wesentlicher Unterschied, welcher wichtige Consequenzen nach sich zieht. Denn ihrer Synthese zufolge sind die Carbonyle selbst ungesättigte Körper und zwar unabhängig von ihrer Aldehydfunction. Ausser der Geneigtheit, sich durch Hydrogenation in Alkohole zu verwandeln (wie die Aldehyde im Allgemeinen) besitzen die Carbonyle noch die specielle Eigenschaft, die Elemente des Wassers $H_2O_2$, und selbst jedes anderen einfachen oder zusammengesetzten Körpers, welcher das gleiche Gasvolumen einnimmt, zu fixiren.

3. Durch Fixation der Elemente des Wassers gehen die Carbonyle in 1-basische Säuren über; hierin gleichen sie dem Kohlenoxyde, welches Ameisensäure giebt. Auch geht die Reaction in analoger Weise unter der Mitwirkung von Alkalien von Statten:

$C_2O_2\,[—] + H_2O_2 = C_2H_2O_4$ . Ameisensäure
$C_{20}H_{16}O_2\,[—] + H_2O_2 = C_{20}H_{18}O_4$ . Campholsäure
$C_{26}H_8O_2\,[—] + H_2O_2 = C_{26}H_{10}O_4$ . Diphenylformylsäure
$C_6H_4O_2\,[—] + H_4O_2 = C_6H_6O_4$ . Propionsäure (1)

4. In Folge ihrer unvollkommenen Sättigung können die Carbonyle auch in 2-basische Säuren durch Fixation von 6 Aeq. Sauerstoff umgewandelt werden:

$C_{20}H_{16}O_2\,[—] + O_6 = C_{20}H_{16}O_4,O_4$ . Camphersäure
$C_6H_4O_2\,[—] + O_6 = C_6H_4O_4,O_4$ . Malonsäure (2)

(1) Diese Reaction ist für das freie Allylenoxyd noch nicht ausgeführt, aber sie tritt unter dem Einflusse des stat. nasc. ein, wenn man Allylen durch Chromsäure bei Gegenwart von Wasser oxydirt: $C_6H_4 + O_2 + H_2O_2 = C_6H_6O_4$.

(2) Auch diese Reaction findet nur Statt bei der Oxydation des Allylens durch übermangans. Kali: $C_6H_4 + O_2 + O_6 = C_6H_4O_8$.

Diese Fixation lässt sich auf zweierlei Weise erklären: entweder dadurch, dass der Campher zuerst $O_2$ fixirt, wie der gewöhnliche Aldehyd, der dadurch in Essigsäure übergeht, und dass dann die dadurch entstehende ungesättigte Säure noch im Stande ist, ausserdem $O_4$ zu fixiren; oder der Campher strebt zuerst zwei Säuren $C_2H_2O_4$ + $C_{18}H_{14}O_4$ zu bilden, wie das Aceton bei seiner Oxydation $C_2H_2O_4$ + $C_4H_4O_4$ giebt, und diese vom Campher derivirenden Säuren können sich dann im Entstehungszustande miteinander verbinden, immer in Folge ihres ungesättigten Zustandes.

5. Die Carbonyle können analytisch aus einem einzigen Moleküle einer 2-basischen Säure durch Verlust von Wasser- und Kohlensäure entstehen nach

$$C_{2n}H_{2p}O_8 - C_2H_4 - H_2O_2 = C_{2n-2}H_{2p-2}O_2, \text{ d. h.}$$
$$C_{2n-4}H_{2p-4}C_2H_2O_4.C_2H_2O_4 - C_2O_4 - H_2O_2 = C_{2n-4}H_{2p-4}.H_2.C_2O_2[-].$$

Diese Art der Entstehung erinnert an die Acetone; allein letztere diriviren von 2 Mol. einer 1-basischen Säure, wodurch eine wesentlich verschiedene Constitution bedingt wird, namentlich in Bezug auf den ungesättigten Zustand der Carbonyle.

Die folgende Tabelle drückt die Gesammtheit dieser parallelen Reactionen der Carbonyle und ihrer Kohlenwasserstoffe aus.

| | | |
|---|---|---|
| $H_2O_2[-]$ od. $C_2H_2,C_2H_2,C_2O_2[-]$ | $C_{20}H_{16}O_2$ od. $C_{10}H_8,C_8H_8,C_2O_2[-]$ | $C_{26}H_8O_2[-]$ od. $C_{12}H_4,C_{12}H_4,C_2O_2[-]$ |
| $H_2[-]$ + $O_2$ | $C_{20}H_{16}$ + $O_2$ | . . . . . |
| $H_2(H_2)[-]$ + $O_2$—$H_2$ | $C_{20}H_{16}(H_2)[-]$ + $O_2$—$H_2$ | $C_{26}H_8(H_2)$ + $O_2$—$H_2$ |
| $H_2(H_2)$ od. $C_2H_2,C_2H_2,C_2H_2[-]$ | $C_{20}H_{18}$ od. $C_{10}H_8,C_8H_8,C_2(H_2)[-]$ | $C_{26}H_{10}$ od. $C_{12}H_4,C_{12}H_4,C_2(H_2)[-]$ |
| $H_2(H_2O_2)[-]$ Alkohol | $C_{20}H_{16}(H_2O_2)$ | $C_{26}H_8(H_2O_2)$ |
| $H_2O_2[-]$ + $H_2O_2$ einbas. Säure | $C_{20}H_{16}O_2$ + $H_2O_2$ | $C_{26}H_8O_2$ + $H_2O_2$ |
| $H_2O_2[-]$+$O_2$=$C_6H_4(O_4)(O_4)$2 bas. S. | $C_{20}H_{16}O_2$ + $O_2$ | . . . . . |
| $H_2$ od. $C_4(C_2H_2,C_2H_2,H_2)[-][-]$ | $C_{22}H_{18}$ (unbekannt) | $C_{28}H_{10}$ od. $C_4(C_{12}H_4,C_{12}H_4,H_2)$ *** |
| $H_2$ + $2O_4$ = $C_6H_6O_8$* | $C_{22}H_{18}O_8$ ( ,, ) | $C_{28}H_{10}$ + $O_8$ = $C_{28}H_{10}O_8$ |
| $H_2O_8$ – $C_2O_4$ – $H_2O_2$=$C_6H_4O_2$** | . . . . . | $C_{28}H_{10}O_8$ – $C_2O_4$ – $H_2O_4$ |
| $H_2O_4$ – $C_2O_4$ = $C_4H_6$ | . . . . . | $C_{28}H_{10}O_4$ – $C_2O_4$ = $C_{24}H_{10}$ |
| $H_6$ od. $(C_2H_2,C_2H_2)H_2$ | $C_{18}H_{18}$ od. $(C_{10}H_8,C_8H_8)H_2$ | $C_{24}H_{10}$ od. $(C_{12}H_4,C_{12}H_4)H_2$ |

Die hier in ihren Grundzügen entwickelte Theorie beruht auf Thatsachen und ist unabhängig von jeder Hypothese über die innere Constitution der Kohlenwasserstoffe, der Aldehyde und der Säuren; aber sie lässt sich leicht auf das anwenden, was wir über die Entstehung der Kohlenwasserstoffe selbst wissen, ohne dass man nöthig hat, auf die Radicale oder auf eine besondere Symbolisirung einzugehen. Alle Kohlenwasserstoffe können vom Formen $C_2H_4$ (Methan) abgeleitet werden durch successive Vereinigung dieses Kohlenwasserstoffes mit einem neuen Moleküle Formen unter Abscheidung eines Wasserstoffvolumens, welches gleich oder grösser ist, als das in dem Formen enthaltene. Die Aldehyde ihrerseits (die eigentlichen Aldehyde, Acetone, Carbonyle) resultiren aus einer Substitution von Sauerstoff für Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten, $O_2$ für $H_2$, in den Kohlenwasserstoffen. Man kann daher annehmen, dass alle Aldehyde durch Oxydation eines gewissen Formenmoleküls entstehen; aber ihre Eigenschaften müssen nach der Zahl und der Natur der Reactionen verschieden sein, welche das Formenmolekül bereits erlitten hat.

Der einfachste Fall ist der, dass das Molekül F nur e i n e Reaction erlitten hat, nämlich die, durch welche es mit irgend einem anderen Kohlenwasserstoffe A verbunden ist: A+F. In diesem Falle ist dann die Oxydation, in Folge deren der Aldehyd entsteht, eine zweite Reaction des Formenmoleküls F, welches gewissermassen am Ende der molecularen Kette steht. Diese Oxydation erzeugt einen mit dem gewöhnlichen Aldehyde vergleichbaren Körper, welcher seinerseits einfach von zwei zu

---

* Bernsteinsäure oder Isobernsteinsäure.

** Eine noch nicht realisirte Reaction; sie entspricht der supponirten Entstehung des Suberons $C_{14}H_{12}O_2$ aus Korksäure $C_{16}H_{14}O_8$.

*** Phenanthren.

Aethylenwasserstoff vereinigten Formenmolekülen derivirt: Er kann durch eine weitergehende Oxydation eine einbasische Säure, z. B. Essigsäure produciren. Dies sind die eigentlichen Aldehyde.

Nimmt man aber an, dass das Formenmolekül, welches sich oxydirt, bereits zwei Reactionen erlitten hat, z. B. dass es mit zwei anderen Kohlenwasserstoffen B und A verbunden wurde, A + F + B, wo sich dann F in der Mitte der molecularen Kette befindet, so ist die Oxydation, welche einen Aldehyd hervorbringt, eine dritte Reaction, und auf diesem Wege entstehen die secundären Aldehyde oder Acetone. Der einfachste Fall ist der des gewöhnlichen Acetons, welches von drei miteinander verbundenen Formenmolekülen derivirt. Es existiren sehr viele auf ähnliche Weise wie das Aceton entstandene Aldehyde; sie können durch weitere Oxydation keine Säure mit dem gleichen Kohlenstoffgehalte liefern, welche etwa der Essigsäure vergleichbar wäre. Obwohl die Entstehung einer einzigen Säure von anderer Constitution principiell nicht ausgeschlossen erscheint, so hat doch das Experiment bis jetzt immer gezeigt, dass die Acetone sich bei der Oxydation im Allgemeinen in 2 Theile spalten und zu gleicher Zeit zwei einbasische Säuren liefern, von denen jede nach demselben Gesetze wie die Essigsäure aus Aethylenwasserstoff entsteht: die eine correspondirt dem Kohlenwasserstoffe A+F, die andere dem Kohlenwasserstoffe B, durch deren Vereinigung der primitive Kohlenwasserstoff entstanden war.

Es kann aber noch ein dritter Fall eintreten, nämlich der, wo das Formenmolekül vorher schon zwei Reactionen erlitten hat, derart, dass die eine in einer Verbindung des Formens mit einem anderen Kohlenwasserstoffe bestanden und die andere zu einem Austritte von $H_2$ geführt hat. Der neue Kohlenwasserstoff wird dann eigentlich ein Derivat des Methylens $M = C_2H_2$, und nicht mehr des Formens $F = C_2H_4$ sein; und das Methylen nimmt in ihm, wie das Formen in denjenigen Kohlenwasserstoffen, aus denen die Aldehyde entstehen, das Ende der molecularen Kette A+M ein und nicht die Mitte wie das Formen in den Kohlenwasserstoffen, aus denen die Acetone entstehen. Wenn nun nach diesen Voraussetzungen das Methylen noch eine dritte Reaction erleidet, wie z. B. die Substitution von $O_2$ für $H_2$, so muss der neu entstehende Körper sich sowohl von den Aldehyden als von den Acetonen unterscheiden. Nach seiner Entstehung würde er ein ungesättigter Körper sein und zwar unabhängig von seiner Aldehydfunction; er kann dem entsprechend 4 Volumen irgend eines anderen Körpers fixiren, z. B. $H_2O_2$, und geht dadurch in eine Säure über, welche nach demselben Gesetze entstanden ist, wie die Ameisensäure aus Kohlenoxyd. Dies ist der Charakter der Carbonyle.

Diese Relationen lassen sich auch leicht in Formeln ausdrücken, vorausgesetzt, dass man dadurch nicht die innere Structur der Moleküle ausdrücken, sondern nur ein symbolisches Bild der Reactionen geben will. Es könnte dies auf verschiedene Weise geschehen, aber Vf. zieht die folgende Schreibweise vor, weil dabei hypothetische Radicale ausgeschlossen sind.

Eigentliche Aldehyde.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2O_2 \\ C_3H_2,C_2H_2O_2 \\ C_4H_4,C_2H_2O_2 \\ C_{12}H_4,C_2H_2O_2 \end{matrix}\right| \text{derivir. von} \left|\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_2,C_2H_4 \\ C_4H_4,C_2H_4 \\ C_{22}H_4,C_2H_4 \end{matrix}\right. \left|\begin{matrix} C_2H_2,C_2O_2,C_2H_4 \\ C_{12}H_4,C_2O_2,C_{12}H_4 \\ C_{12}H_4,C_2O_2,C_{12}H_6 \end{matrix}\right\} \text{der.} \left\{\begin{matrix} C_3H_2,C_2H_2,C_2H_4 \\ C_{12}H_4,C_2H_2,C_2H_4 \\ C_{12}H_4,C_2H_2,C_{12}H_6 \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2[\cdot] \\ C_4H_4,C_2O_2[\cdot] \\ C_{12}H_{12},C_2O_2[\cdot] \\ C_{18}H_{16},C_2O_2[\cdot] \\ C_{24}H_8,C_2O_2[\cdot] \end{matrix}\right| \text{deriv. von} \left|\begin{matrix} C_2H_4[H_4] \\ C_4H_4,C_2H_4[\cdot] \\ C_{12}H_{12},C_2H_4[\cdot] \\ C_{18}H_{16},C_2H_4[\cdot] \\ C_{24}H_8,C_2H_4[\cdot] \end{matrix}\right.$$

Nachdem hiermit der Begriff der Carbonyle festgestellt und erläutert ist, dürfte auch die Frage über die Natur des Camphers erledigt sein. Die Geschichte dieser Frage ist kurz folgende. 1840 entdeckte Pelouze, dass der gewöhnliche Campher durch Oxydation des Borneocamphers mittels Salpetersäure erhalten werden kann; doch erklärte er ausdrücklich, dass er den letzteren weder als einen Alkohol noch als ein Hydrür des Camphers ansehe, da die Relation zwischen diesen beiden Körpern nicht so innig sei, wie die, welche zwischen der Oxalsäure und denjenigen Körpern

existire, aus denen jene durch Behandlung mit Salpetersäure entstehe. Vf. entdeckte darauf im Jahre 1859 in Folge seiner Untersuchungen über die zuckerartigen Substanzen und über die Aetherification die Verbindungen des Borneocamphers mit Säuren auf synthetischem Wege und zeigte dadurch, dass derselbe die Rolle eines Alkohols spiele. Seitdem wurde es wahrscheinlich, dass sich der gewöhnliche Campher seinerseits wie ein Aldehyd verhalte. In der That stellte ihn Vf. aus dem Borneocampher durch Wasserentziehung dar. Er erkannte ferner, dass ein mit dem gewöhnlichen Campher isomerer Campher durch Oxydation von krystallisirtem Campher: $C_{20}H_{16} + O_2 = C_{20}H_{16}O_2$ gewonnen werden könne, gleichwie der gewöhnliche Aldehyd durch directe Oxydation des Aethylens: $C_4H_4 + O_2 = C_4H_4O_2$ erhalten wurde. Indessen unterscheidet sich der Campher von den eigentlichen Aldehyden dadurch, dass er durch directe Oxydation nicht eine einbasische, mit der Essigsäure vergleichbare Säure liefert; er unterscheidet sich nicht weniger von den Acetonen, weil er bei der Oxydation eine einzige und zwar eine zweibasische Säure giebt, ohne sich in zwei Säuren zu spalten, welche mit den Derivaten des Acetons vergleichbar wären. Die grosse Neigung des Camphers, die Elemente des Wassers zu fixiren, um damit eine einbasische Säure zu geben, unterscheidet ihn ebenfalls von den Acetonen. Er ist also weder ein eigentlicher Aldehyd noch ein Aceton. Vf. hat Anstand genommen, ihn als Typus einer neuen Classe von Verbindungen hinzustellen, weil er einzig in seiner Art zu sein schien; aber die Entdeckung neuer Körper, welche mit analogen Eigenschaften begabt sind, klärt die Analogien auf und gestattet ihn eben derjenigen neuen Classe von Aldehyden zuzuzählen, welche Vf. Carbonyle nennt. (C. r. **79**. 1093.)

## Kleine Mittheilungen.

**Zur Theorie des Gährungsprocesses**, von H. Karsten. Seitdem Cagniard de Latour 1836 die alkoholische Gährung als einen von lebenden Wesen abhängigen physiologischen Process erkannte, und später (Bot. Ztg. 1848 und 1849) der Vf. auf die pathologische Natur der Hefe hinwies — dass nämlich die Hefezellen nicht wirkliche Pflanzenspecies, wie noch Latour (mit Persoon 1822) annahm, sondern pathologische Organisationen seien — bricht sich, nach langen Disputationen, endlich diese Erkenntniss jetzt Bahn: entgegen der von der Mehrzahl der Chemiker, im Anschlusse an Liebig, seither vertheidigten Ansicht, die Gährung sei ein von vitalen Processen gänzlich unabhängiger, rein chemischer Vorgang. Nachdem nun Liebig 1870 zwar zugegeben, dass die alkoholische Gährung von der Gegenwart lebensthätiger Hefezellen abhängig sei, suchte er jedoch seine frühere Ansicht dadurch einigermaassen zu retten, dass er annahm, es sei der flüssige Inhalt der Hefezellen, der die Zersetzung des Zuckers etc. bewirke. Entsprechend dem Vorgange des Verwesungsprocesses, bei dem die Oxydation der Eiweissstoffe sich auf die benachbarten Kohlenstoffverbindungen übertrage, eine Ansicht, deren Irrthümlichkeit Vf. (Pogg. Ann. 1860) nachwies, sollte der Gährungsprocess abhängig sein von dem Zerfalle eiweissartiger unorganisirter (nach Liebig's früherer Ansicht ausserhalb, nach der jetzigen innerhalb der Zellen befindlichen) Substanzen, der sich dann auch der nahe liegenden Moleküle zusammengesetzter Kohlenstoffverbindungen bemächtige. Dass aber auch diese letztere Anschauungsweise nicht der eigentlichen Natur des Vorganges entspreche, dass vielmehr die Gährungsproducte die Erzeugnisse der vegetirenden Membran der Hefezellen und nicht des flüssigen Inhaltes derselben seien, hatte Vf. schon in seiner Abhandlung über den „Chemismus der Pflanzenzelle 1869" dargethan. Liebig würde alle diese Umwege zur naturgemässen Erklärung des Gährungsprocesses wahrscheinlich nicht betreten haben, hätte er es erkannt, dass die Hefezellen, auch wenn sie dem Gewichte nach sich nicht vermehren, ja vielleicht sich vermindern, dennoch in steter Lebensthätigkeit, in beständiger Neubildung begriffen sind, und dass, während des Wachsthumes ihrer Häute, diese endlich in Pflanzensäure, in Milchsäure, in Bernsteinsäure und, nach Analogie anderer Vorgänge zu urtheilen, in Glycerin, Alkohol, Kohlensäure, Fett etc. sich verändern.

Auch Pasteur, der die chemischen Producte der alkoholischen Gährung so gründlich studirte, der unsere Kenntniss über dieselben bedeutend vermehrte, dem die Wissenschaft es zu danken hat, dass seine Fachgenossen endlich sich von dem lange vertheidigten Irrthume, die Gährung sei ein rein chemischer Act, lossagten — auch P. scheiterte noch jetzt kürzlich wieder bei seinem erneuten

Versuche, eine Theorie des Gährungsprocesses aufzustellen, an derselben Klippe, indem er meint, dass die chemischen Vorgänge der Gährung von einer Menge anderer Phänomene und besonders von den Actionen der übrigen Lebenserscheinungen sich durch den Umstand unterscheiden, dass ein viel grösseres Gewicht der gährungsfähigen Substanz zerlegt wird, als das Gewicht des wirkenden Fermentes beträgt. Dass diese Ansicht in jeder Beziehung irrthümlich ist, erkennen wir sofort, wenn wir die Nährstoffmenge irgend eines Thieres, z. B. Seidenraupe, in einem Tage das 8—10 fache, mit seinem Körpergewichte vergleichen und andererseits die, in des Vf's. „Beitrag zur Geschichte der Botanik 1870" gegen LIEBIG geltend gemachte, fortdauernd stattfindende Regeneration der Hefezellen berücksichtigen. Ferner glaubt P., diese Thatsache eines Mindergewichtes des organisirten Fermentes stehe im Zusammenhange mit dessen Ernährung bei Abwesenheit von freiem Sauerstoffe und findet hierin das unterscheidende Merkmal der Gährung von den übrigen Lebensprocessen. „Die Gährung", sagt P., „ist ein besonderer Fall eines sehr allgemeinen Phänomens, ja man könnte sagen, dass alle Wesen unter bestimmten Verhältnissen Fermente seien. Man tödte durch Erstickung, durch Nervendurchschneidung etc. irgend ein Wesen oder ein Organ in diesem Wesen oder in diesem Organe eine Gruppe von Zellen, so wird das physische und chemische Leben in diesen nicht sofort aufgehoben werden. es wird fortdauern, und wenn es unter der Bedingung erfolgt, dass freier Sauerstoff, innerer oder äusserer, fehlt, dann würden der Organismus, das Organ, die Zellen nothgedrungen die Wärme, die sie für ihre Ernährungs- und Wachthumsvorgänge brauchen, den sie umgebenden Substanzen entnehmen, sie werden dieselben also zerlegen und man wird den den Gährungen eigenthümlichen Charakter erscheinen sehen, wenn die entwickelte Wärmemenge der Zersetzung einer Menge der gährungsfähigen Substanzen entspricht, welche merklich grösser ist als das Gewicht der Substanzen, die von dem Organismus, dem Organe oder den Zellen in Bewegung gesetzt werden."

P., der hier der zuerst in der „Botan. Ztg. 1848" vom Vf. ausgesprochenen Ansicht über die Lebens- und Vermehrungsfähigkeit von Zellen (d. h. Secretions- oder embryonale Gewebezellen), die durch abnorme Ernährungsverhältnisse erkrankten, beizustimmen scheint, verkennt jedoch, irre geleitet durch richtig beobachtete, aber falsch gedeutete Facta, die Natur einer ganzen Gruppe dieser pathologisch-nekrobiotischen Lebensvorgänge. Die Wahrnehmung nämlich, dass die Bierhefe, auf der Oberfläche reiner Zuckerlösung wachsend, atmosphärischen Sauerstoff absorbirt und in Kohlensäure umgeändert wird, ohne Alkohol zu produciren, während dieselbe Hefe, wenn sie durch Schütteln unter die Flüssigkeit gebracht wurde, neben der Kohlensäure Alkohol erzeugt — diese Beobachtung verleitet P. zu der Annahme, dass Sauerstoff überhaupt die alkoholische Gährung unterdrücke.

Angenommen, dass wirklich die Angabe P's. richtig ist, dass die auf der Zuckerlösung schwimmende Hefe keinen Alkohol producire, so ist damit noch nicht bewiesen, dass schon der Sauerstoff in so geringer Menge, wie die Flüssigkeit ihn auflöst, der Alkoholbildung hinderlich ist, und dass die untergetauchte Hefe mit Sauerstoff nicht in Berührung komme. Da die Gährung auf continuirlicher Regeneration der Hefezellen und deren Vermehrung beruht, zur Entstehung von Zellen aber, wenn nicht alle unsere Erfahrungen täuschen, Sauerstoff nothwendig mitwirken muss, so dürfte schon deshalb der Pasteur'sche Satz, dass der Sauerstoff unbedingt die alkoholische Gährung verhindere, dahin zu modificiren sein, dass die ungehinderte Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf Hefezellen deren Eigenschaft, Alkohol-Kohlensäure als Assimilationsproduct des Traubenzuckers zu liefern, beeinträchtige, indem sie die Cuticularisirung der Membran der Hefezellen, d. h. theilweise Umänderung derselben in eine harzig-fettige Substanz, veranlasst. Bekannt ist es, dass selbst Hefemassen nach dem Trocknen an der Luft bei der Destillation mehr Alkohol geben als frische nicht getrocknete Hefe; auch scheinen mancherlei alltägliche Erfahrungen an zuckerigen Früchten und Lösungen gegen die Ansicht PASTEUR's zu sprechen. Neuerdings wurde PASTEUR durch analoge Auffassung einer zweiten, gleichfalls richtig erkannten Thatsache in seiner durch Beobachtung der vegetirenden Hefe gefassten Ansicht bestärkt. Schon COUVERCHEL hatte 1831 die Erfahrung gemacht, dass reife zuckerhaltige Früchte, wenn sie in Kohlensäure aufbewahrt wurden, sich anscheinend lange gut conservirten, bis sie endlich unter den Anzeigen des Verderbens in geistige Gährung übergingen. PASTEUR wiederholte diesen Versuch und fand, dass Pflaumen, Trauben, Melonen, alle sauren Früchte u. a. m., wenn sie einige Zeit in Kohlensäure aufbewahrt wurden, schon in alkoholische Gährung übergegangen waren, obgleich sie äusserlich völlig gesund und wohlerhalten erschienen. Er gewann aus 24 Pflaumen, die einige Tage in Kohlensäure gelegen hatten, und an gesundem Ansehen und Festigkeit des Fleisches fast noch gewonnen hatten, 6,5 Grm. absoluten Alkohols. Auch hier leitet PASTEUR die geistige Gährung von dem Mangel an Sauerstoff ab. Auch Vf. erhielt aus Trauben und Pflaumen unter ähnlichen Verhältnissen, sowohl wenn sie in Kohlensäure als auch wenn sie in Wasserstoff oder in einem luftdicht verschlossenen Gefässe in atmosphärischer Luft aufbewahrt wurden (in letzterem Falle war der Sauerstoff durch die reifen Früchte wohl bald in Kohlensüure umgewandelt) ein alkolisches Destillat. Obgleich keine Spur von Schimmel oder andere Zeichen beginnender Verderbniss an den Früchten zu erkennen war, enthielten 36 C.-C. Destillat doch 2,8 Vol. p. c. Alkohol. Ueberdies gaben auch Pflaumen, die eine gleiche Zeit in reinem, durch Glühen von chlorsaurem Kali bereiteten Sauerstoff neben Aetzkalihydrat aufbewahrt worden waren, ein alkoholisches Destillat; ja reife Feigen, die in ozonisirter Luft gelegen hatten, liessen durch den Geruch und die in ihren Zellen begonnene Hefebildung

Zeichen der alkoholischen Gährung erkennen. Die Früchte behielten auch unter diesen Umständen, ebenso wie wenn sie in Kohlensäure und in Wasserstoffgas gelegen hatten, wochenlang ihr normales gesundes Aussehen und wurden vom Schimmel nicht befallen, während andere ähnliche an der Luft liegend längst verdorben und verschimmelt waren. Auf diesen Pflaumen, die, wie beschrieben, unter reinem Sauerstoffgase aufbewahrt worden waren, hatte freilich zum Theil eine Schimmelbildung begonnen; es wurden jedoch für die Destillation 24 gesund aussehende wohlerhaltene Früchte ausgewählt, die nicht vom Schimmel befallen waren. Einige gleichartige wurden mikroskopisch untersucht und zeigten sich auch im Innern pilzfrei. Auch bei diesem Versuche, der ein neutral reagirendes Destillat gab, wurde Alkohol, jedoch 1 p. c. weniger wie bei den in Kohlensäure aufbewahrten, erhalten. Andere Trauben und Pflaumen, die an der atmosphärischen Luft lagen, liessen, auch bei der Destillation über Platinmohr, keine Spur von Alkohol erkennen. Durch übermässige Sauerstoffwirkung waren demnach, ebenso wie durch andere der normalen Assimilationsthätigkeit nachtheilige Gase, die sonst gesund aussehenden Früchte erkrankt und in alkoholische Gährung übergegangen, wenn auch, wie aus dem Destillationsergebnisse zu schliessen, in Sauerstoffgas etwas später als in jenen zu den übrigen Versuchen verwendeten Gasen.

Nicht der Abschluss von Sauerstoff ist also der nächste Grund alkoholischer Gährung und verwandter Erscheinungen in den dazu befähigten Organen und Geweben, sondern die durch physikalisch-chemische Agentien hervorgerufenen abnormen Entwickelungsprocesse der in den Gewebezellen enthaltenen embryonalen Zellen, bei Gegenwart genügender Mengen von Traubenzucker oder anderer Körper, die anderen Gährungs- und Fäulnissprocessen entsprechen. Auch Kartoffeln, deren Gewebezellen durch raschen Wechsel von Kälte und Wärme abstarben, entwickelten während achttägigen Aufenthaltes im geheizten Zimmer unter Bakterienbildung Alkohol. Hefe war nicht entstanden. Das Vorhandensein von Alkohol wurde durch Destillation über Platinmohr constatirt. Die Alkoholgährung hat demnach, ebenso wie die übrigen Gährungs- und Fäulnissprocesse ihren Grund in der Nekrobiose der betreffenden Organe und Gewebe. Die Früchte ersticken in dem Sauerstoffgase und den übrigen angewendeten Gasen, ebenso wie sie in jedem reinen Gase, in luftfreiem Wasser, durch mechanische Eingriffe etc. getödtet werden; der normale Reifungsprocess wird unterbrochen, in Folge dessen nehmen bei dem Zuckergehalte ihres Zellsaftes die in demselben enthaltenen Zellchen oder deren endogene Neubildungen die Natur der Hefezellen an. Bei Feigen und Trauben kann dieses besonders leicht auch aus der Form dieser so entstandenen Hefezellen erkannt werden, während in den Pflaumen ebenso wie in den Stachelbeeren, die Vf. früher (Botan. Ztg. 1848) zu Gährungsversuchen unter Wasserstoffgas verwendete, die neu entstandenen Zellen eine kugelige Form angenommen hatten.*

Es bestätigt sich auch hier, dass die Art des biologischen Processes der innerhalb absterbender Gewebezellen sich entwickelnden Zellengenerationen abhängig ist von der chemischen Beschaffenheit des Zellsaftes und der von aussen einwirkenden Stoffe und Kräfte. Nicht die Vibrionen und Bakterien erzeugen Fäulniss, nicht Hefe die Gährung, vielmehr werden die Formen, welche die Zellen annehmen, durch die Natur des Nährstoffes bestimmt. Sind die Säfte überwiegend eiweisshaltig, so entsteht Fäulniss mit Bakterien und Vibrionen, sind sie zuckerreich, Gährung mit Hefe, wie Vf. dies in seiner „Fäulniss und Ansteckung" 1872. S. 2 nachgewiesen hat. Je nach der verschiedenartigen chemischen Beschaffenheit der Säfte werden Variationen dieser Processe eintreten, welche in ihrem Verlaufe die grösste Aehnlichkeit mit den biologischen Vorgängen normal assimilirender Secretionszellen haben.

In der That aber sind jene krankhaft entwickelten Zellengenerationen ihrer Natur nach von diesen letzteren völlig verschieden. Diese Secretionszellen sind der schöpferischen Thätigkeit eines zusammengesetzten Organismus untergeordnet, dessen Erhaltung und Regeneration sie bezwecken; ihre Aufgabe ist Synthese. Die Bestimmung jener Fermente dagegen ist es, todte und absterbende organische Substanzen in ihre einfacheren Verbindungen zu zerlegen, sie für die Verwesung vorzubereiten; ihre Aufgabe ist Analyse. Diese Hyseterophymen, Fermentzellen, gar den vollkommenen Organismen gleichwerthig halten, lässt ein völliges Missverstehen ihrer eigentlichen Natur erkennen. (Ztschr. d. österr. Apoth.-Ver.; Pharm. Centralh. 15. 169.)

---

*Solche Früchte überzeugen uns von der Entstehung von Fermentzellen innerhalb der Gewebezellen während ihres Liegens in Kohlensäure. Die völlige Entwickelung der Hefezellen zu der ihnen eigenthümlichen Form erkennt man sehr deutlich, wenn man zu dem mikroskopischen Abschnitte einer so behandelten Frucht etwas Rohr- und Milchzuckerlösung hinzufügt und denselben so einige Zeit beobachtet. Dieses Object kann gleich einem mikroskopischen Präparate eingekittet werden und zeigt auch dann langsam, aber sicher, das Wachsthum der Hefezellen. Feigen, die acht Wochen in Kohlensäure gelegen hatten, ohne Spuren von Schimmel während dieser Zeit bemerken zu lassen oder ihre Form und Farbe auffallend zu ändern, aber wenig säuerlich rochen, eigneten sich vorzugsweise dazu, diese Entwickelung der Traubenzuckerhefe zu erkennen; ebenso kann man an Pflaumen, die, nachdem sie acht Wochen in Kohlensäure lagen, dann an der Luft liegend, ohne zu schimmeln, eintrocknen, jene Hefenzellenentwickelung mit Hülfe des Mikroskopes verfolgen.

# Technische Notizen.

**Verbesserter Argandbrenner für Gasbeleuchtung**, von A. M. Silber in London. Diesem Brenner, welcher im Vergleiche mit dem Sugg'schen Argandbrenner wesentliche Vortheile darbieten soll und am 14. Juli 1873 in England patentirt wurde, wird die Luft durch concentrische ringförmige Kanäle zugeführt, welche sowohl innerhalb als ausserhalb des Brenners angebracht sind, und zwar ist die Anordnung so getroffen, dass das Quantum Luft, welches der Flamme an der inneren Seite zugeführt wird, genau gleich dem aussen zugeführten Quantum ist. Man erhält eine röhrenförmige Gasflamme zwischen genau regulirten, ebenfalls röhrenförmigen Luftsäulen, und somit ein möglichst vortheilhaftes und ruhiges Licht. Für sehr wichtig hält der Erfinder den Umstand, dass er den inneren Luftstrahl der Flamme an einer höheren Stelle zuführt als den äusseren.

Will man statt der Leuchtflamme eine Heizflamme herstellen, so befestigt man auf dem Brenner eine Kappe oder einen Conus mit einem Schlitze, aus welchem das Gas ausströmt und entzündet wird. Die Luft erreicht in diesem Falle das Gas schon vor der Verbrennung und vermischt sich zwischen der Oberkante des Brenners und der Mündung der aufgesetzten Kappe mit demselben.

Man kann auch in einem Brenner zwei oder mehrere concentrische Flammen mit einander vereinigen und dadurch ein sehr intensives Licht herstellen. (Journ. f. Gasbel. 1874. 362; Pol. Journ. **28.** 921.)

**Ueber die Kohle aller Länder.** Dem officiellen Ausstellungsberichte von J. Pechar in Teplitz und Dr. A. Perz in Wien über Kohle entnehmen wir folgende Notizen: Eine Vergleichung der Kohlenproduction Englands mit der aller jener Länder, von welchen statistische Angaben vorhanden sind, zeigt, dass im Jahre 1866 England mehr Kohle förderte als alle anderen Staaten der Welt zusammen. Die Ziffer der Gesammt-Production war 184,693742 metr. Tonnen, an welcher England mit 103,069804 Tonnen participirte, ein erstaunlicher Fortschritt seit dem Ergebnisse des Jahres 1839, als die Förderung Englands blos 31,502193 metr. Tonnen betrug. Zwischen den Jahren 1866 und 1872 hat sich die Kohlenproduction in England zwar bedeutend vergrössert, aber andere Länder sahen ihre Production mit einer noch grösseren Schnelligkeit steigen, so dass in dem letzten Jahre England als durch die übrigen Länder geschlagen erscheint. Die Totalproduction betrug nämlich 256,275824 metr. Tonnen u. England betheiligte sich an derselben blos mit 125,473273 Tonnen. Eine Vergleichung der Kohlenproduction der Welt im Jahre 1866 mit der im Jahre 1872 findet sich in folgender Tabelle:

| Länder | Jahr | Production in metr. Tonnen à 2000 deutsche Pfd. | Jahr | Production in metr. Tonnen à 2000 deutsche Pfd. | Zunahme in Procent |
|---|---|---|---|---|---|
| England | 1866 | 103069804 | 1872 | 125473273 | 21,73 |
| Deutschland | 1866 | 28162805 | 1872 | 42324469 | 50,27 |
| Vereinigte Staaten | 1866 | 21856000 | 1872 | 41491135 | 89,83 |
| Frankreich | 1866 | 12260085 | 1872 | 15900000 | 29,68 |
| Belgien | 1866 | 12774662 | 1872 | 15658948 | 22,57 |
| Oesterreich-Ungarn | 1866 | 4893931 | 1872 | 10443998 | 113,41 |
| Russland | 1866 | 264455 | 1872 | 1097832 | 315,13 |
| Australien | 1866 | 774000 | 1872 | 942510 | 21,77 |
| Uebrige Länder | 1866 | 638000 | 1872 | 2943659 | 361,38 |
| Summa | | 184693742 | | 256275824 | 38,75 |

Aus diesem Ausweise geht hervor, dass, abgesehen nur von Australien, England der procentualen Steigerung nach den letzten Rang in der ganzen Reihe einnimmt, dass es dagegen in Bezug auf die factische Zunahme noch immer weit vor allen Mitbewerbern steht.

Eine andere interessante Zusammenstellung ist die folgende, welche Auskunft giebt über den Antheil der einzelnen Länder an der Gesammt-Kohlen-Production im Jahre 1872.

| Länder | Production 1872 in metr. Tonnen | Procente der Gesammtproduction | Bevölkerung | Kohlenproduction pro Kopf in Pfd. |
|---|---|---|---|---|
| England | 125473273 | 48,96 | 31817108 | 7887,15 |
| Deutschland | 42324469 | 16,52 | 41058139 | 2061,68 |
| Vereinigte Staaten | 41491135 | 16,19 | 38650000 | 2147,02 |
| Frankreich | 15900000 | 6,20 | 36469875 | 871,95 |
| Belgien | 15658948 | 6,11 | 5087105 | 6156,33 |
| Oesterreich-Ungarn | 10443998 | 4,07 | 35904435 | 581,76 |
| Russland | 1097832 | 0,43 | 82172022 | 26,72 |
| Australien | 942510 | 0,37 | 1958650 | 962,40 |
| Uebrige Länder | 2943659 | 1,15 | 260810980 | 22,57 |

Eine der interessantesten Abtheilungen des Wiener Berichtes ist die Darstellung der Kohlenproduction in Oesterreich-Ungarn, in welcher neuerdings ein so rapider Aufschwung der Braunkohlenproduction stattgefunden hat. Der Bedarf der Eisenbahnen, Dampfschiffe, Dampfmaschinen aller Art, sowie der Hohöfen, zwang die Oesterreicher, ihre heimathlichen Kohlenschätze zu heben und sie in einem, dem reichen Vorkommen entsprechenden Maasse zu benutzen. Von 1848—1871 wuchs die Meilenlänge der Eisenbahnen in Oesterreich um 886,5 p. c, die Kohlenbeförderung um 970,18 p. c. und die Production von Roheisen um 123,4 p. c. Die Anzahl der in den Oesterreichisch-Ungarischen Kohlenbergwerken beschäftigten Arbeiter war im Jahre 1871 67664 gegenüber 59517 im Jahre 1870 und 53994 im Jahre 1869. (Zeitschr. d. Ver deutsch. Eisenbahnverw. 1874 818.)

**Phosphorbronze.** Das Resultat der drei Jahre lang andauernden Versuche hinsichtlich Verwendung der Phosphor-Bronze mit 85 p. c. Kupfer dient dazu, den hohen Werth dieser Legirung festzustellen. Es wird besonders der Vortheil hervorgehoben, den sie bei den Walzwerken mit Walzen von 5 Tons Gewicht veranlasst haben. Das Räderwerk, aus Gusseisen, zerbrach häufig; dies wurde dann durch gewöhnliche Bronze ersetzt und endlich durch Phosphorbronze. Die Dauer der gewöhnlichen Bronze-Räder erstreckte sich im Durchschnitt nicht über 5 Monate hinaus, während die aus Phosphorbronze etwa 9 Monate durchschnittlich aushielten. Dieses Material hat auch dadurch einen grossen Vortheil erzielt, dass es zu Zapfen verwendet wurde und dass man auch die Treibachsen daraus anfertigte. In dem letzten Falle schien die Vorzüglichkeit nicht von der Härte abzuhängen, sondern von der grossen Widerstandsfähigkeit der Legirung; die Achsen aus Phosphorbronze verdrehten sich weniger als die von Stabeisen und brachen nicht so leicht, als die von Gusseisen. Um eine Idee von dem zu geben, was auf der Wiener Ausstellung an Urtheilssprüchen über die Phosphorbronze erfolgt ist, sei Folgendes erwähnt: Gruppe I. für Kammräder, Düsen u. Träger, das Verdienst-Diplom; Gruppe VII. für Revolver und Rüstungstheile, die Medaille des Fortschrittes; Gruppe XII. für deren Anwendung zu Kanonen und anderem Kriegsmaterial, die Verdienst-Medaille.

Der Werth der Phosphorbronze als Metall ist unbeschränkt; denn unähnlich anderen Legirungen kann sie umgeschmolzen werden, ohne irgend einen Materialverlust, oder eine Aenderung ihrer Qualität zu erleiden, während schwere Stahlgüsse, auf der anderen Seite, wenn abgenutzt oder zerbrochen, vergleichsweise dagegen werthlos erscheinen. Eine grosse Mannigfaltigkeit von Gegenständen, die sonst aus Stahl und Eisen angefertigt wurden, giesst man jetzt aus Phosphorbronze, und in vielen Fällen erlangen sie allein dadurch schon eine Politur, dass sie für den Gebrauch hergerichtet werden; ausserdem gewähren sie den Vortheil, dass sie nicht vom Rost angegriffen werden, wie dies bei den Eisen- und Stahlartikeln der Fall ist. Ihre grosse Flüssigkeit, Festigkeit und feines Korn, wie auch ihre schöne Farbe, empfehlen sie für die decorative Kunst und die Vollkommenheit ihrer Güsse vermindert die Kosten der weiteren Bearbeitung und Vollendung ausserordentlich. Die Phosphorbronze-Legirungen, für's Walzen, Ausziehen oder für getriebene Arbeit bestimmt, werden sich leichter strecken als Kupfer oder irgend andere gewöhnliche Zusammensetzungen. Platten sind bei einer einzigen kalten Walzung bis zu $^1/_5$ ihrer Dicke herabgebracht; dabei bleiben die Kanten und Ecken vollkommen wohl erhalten und ohne Brüche. Ein anderer Vortheil der Phosphorbronze ist ihre Unfähigkeit Funken auszuwerfen. Werkzeuge, Messer, Scheeren und andere Artikel, als Schlösser und Schlüssel etc. sind daher vorzugsweise in Pulverfabriken angenommen. Als ein Material für das schwere Geschütz hat die Phosphorbronze auch einen Platz von erster Wichtigkeit eingenommen. Das preussische Gouvernement hat kürzlich eine Reihe von Versuchen mit Phosphorbronze angeordnet, um ihre Widerstandsfähigkeit gegen den Bruch bei verschiedener Spannung zu prüfen. Die erste Stange von Phosphorbronze, die auf einer Streckmaschine ausgespannt war, wurde durch Züge von 10 Tons auf den Quadratzoll geprüft und widerstand 408,230 Zügen, während eine Stange von gewöhnlicher Bronze schon brach, bevor der Zug die 10 Tons per Quadratzoll erreicht hatte. Eine zweite Stange widerstand 147,850 Zügen von $12^1/_2$ Tons per

Quadratzoll. Noch günstigere Resultate wurden auf einer Maschine erlangt, auf welcher die Prüfungsstange wiederholt gebogen wurde, und zwar 40,000 Mal an einem Tage. Phosphorbronze widerstand 862,980 Biegungen bei 10 Tons pr. Quadratzoll. Das beste Kanonenmetall brach nach 102,650 Biegungen mit derselben Kraft. (Engin. and Min. Journ.; B.- u. Hüttenm. Z. **33**. 328.)

**Guano.** Die bereits früher gemeldete Auffindung grossartiger Guanolager im Süden der Provinz Tarapaca ist jetzt durch den Bericht der unter Leitung des Ingen. Jos. Hindle ausgesendeten englischen Commission bestätigt. Die Hindle'sche Commission hat die Fundstellen zwei Mal explorirt und fand die Angaben der von der engl. Regierung betrauten Commission unter Ingen. Thierry durchaus wahrheitsgetreu. Die engl. Commission spricht in ihrem Berichte d. d. Ilo, 25. März, die Ueberzeugung aus, dass Thierry's Schätzung der Mächtigkeit der Lager auf $7^1/_2$ Mill. Cubikmtr nicht zu hoch gegriffen sei. Da Guano aus den unteren Schichten in Folge seiner grösseren Dichtigkeit per Cubikmtr. $1^1/_2$ Tonne wiegt, dürfte der Fund schon jetzt auf nicht weniger als 10 Mill. Ton. zu veranschlagen sein, also ein Quantum, welches, selbst wenn davon eine tägliche Schiffsladung von 300 Tonnen entnommen würde, in 100 Jahren nicht zu erschöpfen ist. Proben der verschiedenen Fundorte sind vom Prof. Ramondi analysirt worden u. ergaben mehr Phosphor- u. Ammoniaksalze als der beste Guano der Chincha-Inseln. (Engin. 1874. 293; Pol. J. **213**. 259.)

**Die gleichzeitige Entzündung vieler Gasflammen** ist bekanntlich vielfach, im Ganzen aber mit wenig Glück versucht worden. Im Sitzungssaale der Versailler Nationalversammlung kommt nun gegenwärtig ein Apparat von Gaiffe (Paris, rue Saint-André-des-Arts) zur Verwendung, der befriedigend arbeitet. Die Entzündung erfolgt mittels eines Funkeninductors, der, durch vier sehr grosse Leclanché-Elemente (mit je 400 Quadratcm. Zinkoberfläche) erregt, Funken von 15 Cm. Länge giebt. Zu jedem Kronleuchter führt von dem in der Nähe des Präsidentensitzes in einem Schranke angebrachtem Apparate ein besonderes Kabel; ein gemeinschaftliches Kabel dient als Rückleitung und ist mit dem einen Ende der Inductionsspirale dauerhaft verbunden, während die Einzelkabel in nummerirte, auf einer isolirenden Platte sitzende Knöpfe endigen, von denen jeder einzelne mit dem zweiten Ende der Inductionsspirale verbunden werden kann durch einen beweglichen Ausleger mit isolirenden Griff. Die Kabel bestehen aus vierdrähtigem Kupferseile von 0,5 Millim. starkem Drahte, überzogen mit drei Lagen von Guttapercha, einem getheerten Gespinste und einem mit Kautschuk überzogenen Gewebe. An jeder Unterstützungsstelle ist noch eine Umhüllung von 2 Mmtr. dickem Kautschuckschlauche angewendet; die Träger sind Hartgummiblöcke mit cylinderischer Bohrung, durch die das Kabel geführt ist. An der Basis jedes einzelnen Gasbrenners ist ein dickes Hartgummistück befestigt, das zwei Kupferdrähte mit Platinspitzen trägt; von diesen Spitzen endet eine in der durch das ausströmende Gas gebildeten Schicht, die andere etwas tiefer ausserhalb der Gasschicht, so dass ein zwischen den Spitzen überspringender Funken allemal ein lichtentzündliches Gemenge von Gas und Luft treffen muss. Der Abstand zweier zusammengehöriger Spitzen beträgt $^1/_3$ bis $^1/_2$ Mmtr. Sämmtliche (54) Spitzenpaare sind zu einer an das Hin- und Rückleitungskabel angeschlossenen Leitung verbunden, die also so viele Unterbrechungsstellen besitzt, als Brenner vorhanden sind. Wegen der nie ganz vollkommenen Isolation durch das Kabel ist die Schlagweite zwischen dem Hin- und Rückleitungskabel nur noch 25 Mmtr., was aber zur gleichzeitigen Erzeugung der vielen kleinen Funken genügt.

Soll das Gas entzündet werden, so schliesst man den primären Strom des Inductors durch einen Contacthebel, öffnet die in dem Schranke des Entzündungsapparates placirten Gashähne und setzt die Kabel der einzelnen Kronleuchter nach einander in Verbindung mit der Inductionsspirale. Das Entzünden der Kronleuchter dauert kaum 15 Secunden, nur die durch zu enge Leitungen gespeisten Leuchter der Tribüne erfordern eine Zeit von etwa $1^1/_2$ Minute. Damit keine unnöthige Abnutzung der Batterie durch langes Geschlossensein stattfinden kann, ist die Einrichtung getroffen, dass beim Schliessen der Thüre des den Apparat enthaltenden Schrankes die primäre Leitung von selbst unterbrochen wird. Beim jedesmaligen Schliessen des Stromes nach einer Ruhepause besitzt die Batterie eine viel mehr als genügende elektromotorische Kraft; diese nimmt, wie bei allen L.-Elementen bei dauerndem Stromschlusse in Folge stattfindender Polarisation ab, aber doch nur langsam, dass man das Anzünden bis zu 20 Mal unmittelbar hintereinander wiederholen kann.

Besondere Sorgfalt wird man bei Anwendung dieses Entzündungssystemes darauf verwenden müssen, dass keine Verbiegungen der mit Platinspitzen versehenen Kupferdrähte stattfinden, weil eine einzige solche Verbiegung durch Vergrösserung der Funkenstrecke den ganzen Apparat eines Kronleuchters ausser Wirkung setzen kann. (D. Ind.-Ztg. 1874. 425.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Feb. 20

No. 3. **Chemisches Central-Blatt.** 20. Januar 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Resorption u. Secretion der Nahrungsbestandtheile im Verdauungskanale des Schafes, von EUGEN WILDT. (Forts. folgt.)

# Wochenbericht.

## 1. Allgemeines und Physikalisches.

**K. Puschl**, Ueber das *Verhalten gesättigter Dämpfe*. Vf. giebt in dieser, an frühere Arbeiten desselben sich anschliessenden Abhandlung eine theoretische Begründung des folgenden Satzes: Wenn eine Flüssigkeit von einem gegebenen Anfangspunkte aus bis zu irgend einer Temperatur erwärmt und bei dieser in gesättigten Dampf verwandelt wird, so ist die ganze dabei auf (innere und äussere) Arbeit verbrauchte Wärmemenge immer die nämliche, welches auch die Temperatur der Verdampfung sein mag, vorausgesetzt, dass der erzeugte Dampf ein vollkommenes Gas ist. Am Verhalten des Wasserdampfes wird gezeigt, dass dieser Satz den Beobachtungen REGNAULT's viel besser entspricht, als die gewöhnliche Annahme einer Constanz der inneren Arbeit allein. Aus demselben Satze folgt ferner, dass die wahre spec. Wärme jedes Dampfes kleiner sein muss, als die spec. Wärme des flüssigen oder festen Körpers, aus dem er entsteht, was die Erfahrung wirklich ganz allgemein und namentlich am Wasserdampfe in auffälliger Weise bestätigt. (Wien. Acad.-Anz. 1874. 221.)

**Maxart**, Vergleichung der *Elektrisirmaschinen*. (Pogg. Ann. **153**. 268.)

**R. H. Richards**, Ueber die *Wasserluftpumpe*. (Sill. Amer. Journ. [3] **8**. 412.)

**H. Schneebeli**, Einige Bemerkungen über den Hipp'schen Fallapparat. (Pogg Ann. **153**. 466.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**G. Hüfner**, Zur Lehre von den *katalytischen Wirkungen*. 2. Abtheilung: Ueber die *Mechanik der katalytischen Vorgänge*. Nachdem Vf. in der ersten Abtheilung (C.-Bl. 1874. 563) eine geschichtliche Einleitung gegeben, versucht er es, in der vorliegenden zweiten Abtheilung die katalytischen Zersetzungen und Verbindungen auf mechanischem Wege zu erklären. Er setzt dabei voraus, dass die chemischen Moleküle starre Verbindungen seien, dass ferner diese starren Systeme sich wohl zerreissen, aber weder drehen noch als Ganze von ihrem Platze verrücken lassen. Kommen zwei aus je zwei Atomen bestehende Moleküle so nahe, dass sie sich in ihrer gegenseitigen chemischen Wirkungssphäre befinden, so übt jedes Atom auf jedes der drei anderen eine anziehende Wirkung aus. Ist diese Anziehung zwischen den Atomen des ersten Moleküls grösser als die Resultante derjenigen Anziehungen, welche die beiden Atome von einander zu trennen suchen, so findet keine Zersetzung Statt. Im anderen Falle zerreisst das Molekül, und wenn dann auch die anziehende Kraft zwischen den Atomen des zweiten Moleküls kleiner ist als die entsprechende Resultante der ihr entgegen wirkenden Kräfte, so wird auch dieses zerfallen; im anderen Falle dagegen, wenn die anziehende Kraft zwischen den Atomen des zweiten Moleküls grösser ist als jene Resultante, so bleibt das zweite Molekül bestehen, und es zerfällt demnach nur das erstere. Diese Betrachtungen lassen sich nun auch auf drei oder mehr Moleküle ausdehnen, und man gelangt zu dem Resultate, dass sich in der That Grössenbeziehungen

zwischen blossen Anziehungskräften denken lassen, die von drei aufeinander wirkenden Molekülen zwei zum Zerfall bringen, doch das dritte nicht, oder von zwei aufeinander wirkenden das eine, aber das andere nicht. Mit den einzelnen Atomen geht nun nach ihrer Trennung etwas Weiteres vor sich, indem sie sich unter einander zu neuen chemischen Verbindungen vereinigen können. Verf. beschreibt auf Grund dieser Anschauungen einzelne specielle Beispiele. Er erörtert dann noch die Frage der scheinbar unbegrenzten Leistungsfähigkeit katalytisch wirkender Moleküle. (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 385.)

**H. Baumhauer**, Ueber die *Verdichtung bei der Bildung einfacher fester oder flüssiger Verbindungen*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1681.)

**W. Spring**, Ueber die *specifische Wärme der Körper*. Bei seinen Untersuchungen über die Frage, ob eine Relation zwischen der spec. Wärme und der Ausdehnung durch die Wärme existire, ist Vf. jetzt zu Resultaten gelangt. Es hat sich ergeben, dass die spec. Wärme der Körper eine Function des spec. Volumens derselben ist und zwar der Art, dass sich die Abweichungen von dem Dulong-Petit'schen Gesetze in Bezug auf die Atomenwärme dadurch erklären. In der That kann das Product aus der spec. Wärme eines Körpers und dem Atomgewichte nicht constant sein, weil die spec. Wärme selbst die Function eines veränderlichen Factors ist. (L'inst. 1874. 404.)

**H. C. Dibbits**, Ueber die *Löslichkeit und die Dissociation des sauren kohlens. Kaliums, Natriums und Ammoniums*. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 417.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Ch. Friedel** und **J. Guérin**, Ueber das *Titanoxychlorid*. Die Vff. haben nachgewiesen, dass der Körper, welchen Ebelmen für Titanchlorür gehalten hat, ein Oxychlorid des Titans ist, $Ti_2O_3Cl_2$. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 481.)

**Braham** und **Gatehouse**, Ueber die *Dissociation der Salpetersäure*. Erhitzt man Salpetersäure in einem Porcellanrohre, so zersetzt sich dieselbe in verschiedener Weise je nach der Temperatur. Es entstehen im Allgemeinen Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Stickoxydul und Wasser; allein es ist sehr schwer, die relativen Mengen dieser Zersetzungsproducte zu bestimmen. Die Vff. glauben, die Reaction durch folgende Gleichung ausdrücken zu können: $8HNO_3 = 4NO_2 + 4H_2O + N_2O + N_2 + O_{11}$

Reine wasserfreie Salpetersäure zersetzt sich in der Hitze nicht; wenn sie aber salpetrige Säure enthält, so tritt Dissociation an letzterer ein. (L'inst. 1874. 421.)

**Ulex**, *Kalisalpeter* aus Chili. Derselbe findet sich dort in Begleitung des Natronsalpeters und ist ein Nebenproduct von der Raffination des letzteren. Aus der Mutterlauge vom salpeters. Natron schiessen zuletzt prismatische Krystalle von Kalisalpeter an, welche in der neueren Zeit mit Natronsalpeter aus Iquique versandt werden. Man nimmt eine Trennung der beiden Salpeterarten nicht vor, sondern bringt die Gemenge beider in den Handel. Ein solches, von dem eine grössere Partie eingeführt wurde, bestand aus 36 p. c. salpetersaurem Kali, 60 p. c. salpetersaurem Natron und 4 p. c. Kochsalz mit wenigen schwefels. Salzen. (Arch Pharm. [3] **5**. 523.)

**A. Terreil**, Darstellung von *reinen Nickelsalzen* aus käuflichem Nickel. (C. r. **79**. 1495.)

## 4. Organische Chemie.

**Weselsky**, Darstellung von *Jodsubstitutionsproducten* nach der Methode mit Jod und Quecksilberoxyd. (Wien. Sitzungsber. **69**. 832; C.-Bl. 1874. 420.)

**R. Godeffroy**, Eine neue Eigenschaft des *Glycerins*. Bei der Untersuchung eines chemisch reinen Glycerins aus der k. k. Apollokerzenfabrik in Wien fand Vf., dass dasselbe auf 150° C. erhitzt, Feuer fing u. mit ruhiger, blauer, nicht leuchtender Flamme verbrannte, ohne den geringsten Geruch zu verbreiten oder irgend einen Rückstand zu hinterlassen. Das Glycerin hatte ein spec. Gew. von 1,2609. Diese dem Vf. neu erscheinende Eigenschaft des Glycerins gestattet es auch, Glycerin mit geringerem spec. Gewichte mit Docht zu entzünden. Bringt man nämlich in eine offene Porcellanschale ein nicht zu verdünntes Glycerin und etwas Docht oder Baumwolle, so lässt sich letztere entzünden und brennt mit blauer Flamme ruhig fort, auf Kosten des Glycerins, ohne den geringsten Geruch zu verbreiten, selbst auch nicht nach dem Auslöschen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1566.)

**Rump**, *Specifisches Gewicht und Siedepunkt des Chloroforms*. Vf. bestätigt eine frühere Angabe von Biltz, wonach das spec. Gew. des reinen Chloroforms 1,502 und der Siedepunkt 62° ist. Andere abweichende Angaben, die er früher gemacht, erklären sich dadurch, dass er bei der Bearbeitung von so grosser Menge des Chloroforms (150 Pfd.) glaubte annehmen zu können, entgegen seinen eigenen früheren Erfahrungen, dass nach Erlangung eines constanten Siedepunktes auch ein alkoholfreies Präparat auftrete, was nicht der Fall war. (Arch. Pharm. [3] **5**. 503.)

**Ph. Barbier**, Ueber das *Fluoren*. In einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1873. 612) hat

Vf. für das Fluoren die Formel $C_{26}H_{10} = C_{24}H_8(C_2H_2[\cdot])$ aufgestellt, wonach das Fluoren als ein Diphenyl, $C_{24}H_{10}$, erscheint, in welchem $H_2$ durch Methylen, $C_2H_2$, ersetzt ist. Es ist, wie das Methylen, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff erster Ordnung, entsprechend den Definitionen Berthelot's. Demnach muss es mit Brom ein Additionsproduct geben, was auch in der That der Fall ist. Man erhält durch vorsichtige Einwirkung von Brom ein Bromür $C_{26}H_8Br_2 = C_{24}H_7Br(CH_2[Br_2])$.

*Monobromfluorenbromür.* Dasselbe bildet feine seidenglänzende Nadeln, ist wenig beständig und verliert in der Wärme, sowie durch Einwirkung von Kali leicht HBr, indem es zu $C_{26}H_8Br_2$, *Dibromfluoren*, wird. Dasselbe schmilzt bei 166—167°. Obgleich Vf. das eigentliche Fluorenbromür, $C_{24}H_8(C_2H_2[Br_2])$, noch nicht hat darstellen können, so beweist doch die Existenz des oben beschriebenen substituirten Bromürs den ungesättigten Zustand des Fluorens. — Mit Chromsäuremischung giebt das Fluoren mehrere Oxydationsproducte, von denen folgende isolirt wurden: 1. ein in gelblichweissen Nadeln krystallisirender, bei 270° schmelzender Körper, welcher *Fluorenchinon*, $C_{26}H_8O_4$, zu sein scheint; 2. ein in schönen rechtwinkeligen Tafeln krystallisirender, zwischen 81 u. 82° schmelzender Körper, welcher mit dem *Diphenylenaceton* von Fittig und Ostermayer, $C_{26}H_8O_2$, identisch ist und den Vf. nach Berthelot's Vorgange (vergl. S. 23) *Diphenylencarbonyl* nennt. Die genannten Chemiker haben die Verbindung aus Diphenyldicarbonsäure, $C_{24}H_8(C_4H_2O_8)$, einem Derivate des Phenanthrens, dargestellt. Beide Verbindungen besitzen sowohl die gleichen physikalischen Eigenschaften als auch dieselben Reactionen, und dieses Resultat ist zur Feststellung der Constitution des Fluorens von Wichtigkeit, indem es dasselbe mit dem Phenanthren und dem Diphenyl in Beziehung bringt. Die Reaction, nach welcher die Verbindung $C_{26}H_8O_2$ entsteht, ist

$$C_{24}H_8(C_2H_2[\cdot]) + O_4 = C_{24}H_8(C_2O_3[\cdot]) + H_2O_2.$$

Die Diphenylformylsäure, $C_{24}H_8(C_2H_2O_4)$, deren Zersetzung das Diphenyl, $C_{24}H_{10}$, giebt, und das Diphenylencarbonyl, $C_{24}H_8(C_2O_3)$, welche Verbindungen bis jetzt aus dem Phenanthren, $C_{28}H_{10}$, durch Vermittelung der Dicarbonsäure, $C_{28}H_{10}O_8$, erhalten worden sind, deriviren, wie man sieht, noch directer aus dem Fluoren; hiernach wird dieser Kohlenwasserstoff der Ausgangspunkt einer Reihe neuer Körper, welche mit den Derivaten des Propylens vergleichbar sind.

Unter den zahlreichen Derivaten, welche Vf. bis jetzt studirt hat, erwähnt er nur des *Fluorenalkohols*, $C_{26}H_{10}O_2$, welcher mit dem Allylenhydrate analog ist und aus dem durch Hydrogenation das Diphenylcarbonyl entsteht nach

$$C_{24}H_8(C_2O_2[\cdot]) + H_2 = C_{24}H_8(C_2H_2O_2).$$

(C. r. **79**. 1151.)

**Stenhouse**, Einwirkung von *Brom* in Gegenwart von Wasser auf *Bromopyrogallol* u. *Bromopyrokatechin*. Vf. fand, dass trocknes Tribrompyrogallol von trocknem Brom nicht angegriffen wird, dass aber die wässerige Lösung leicht in *Xanthogallol*, $C_{18}H_4Br_{14}O_6$, übergeführt wird, welches in schönen gelben Schuppen krystallisirt. Die ätherische Lösung dieses letzteren, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, giebt die Natriumverbindung eines neuen Körpers, der durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden werden kann und dann in Form langer farbloser Nadeln krystallisirt. Seine Zusammensetzung ist $C_{15}H_7Br_{11}O_9$. Er ist leicht löslich in Aether und Benzol. — Das Bromopyrokatechin giebt, mit Brom und Wasser behandelt, eine in prachtvoll dunkelrothen Schuppen krystallisirende Substanz, *Erythropyrokatechin*, $C_{18}H_7Br_{11}O_9$. (Chem. N. **30**. 224.)

**A. H. Church**, Einwirkung von *Baryt auf Nelkenöl*. Vf. stellte reines Eugenol aus engl. Nelkenöle dar und fand, dass das hierbei auftretende Terpen bei 253,9° C. (corr.) siedet. Er beobachtete ausserdem das Erscheinen eines öligen, sehr hoch siedenden Körpers von starkem Kreosotgeruche. Mit Baryt und Zink trocken destillirt, lieferte das reine Eugenol 10—15 p. c. eines Oeles, welches im reinen Zustande bei 262,5° (corr.) siedet und bei der Analyse sich als Methyleugenol, $C_{11}H_{14}O_2$, erwies. Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung, welche durch Einwirkung von Methyljodür auf Natriumeugenol erhalten wird, siedet bei 237°, scheint also isomer mit dem vorstehend erwähnten Methyleugenol zu sein. Das letztere giebt bei der Oxydation Dimethoxybenzoësäure, $C_9H_{10}O_4$, die bei 179,5° schmilzt. (Chem. N. **30**. 224.)

**W. H. Perkin**, *Propioncumarin* und dessen Abkömmlinge. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf Natriumsalicylwasserstoff, und kann, nach Waschen und Destilliren, aus Alkohol krystallisirt werden. Es bildet durchsichtige Prismen, schmilzt bei 190° und seine Zusammensetzung ist durch die Formel $C_{10}H_8O_2$ ausgedrückt. Wird in vorstehender Reaction der Natriumsalicylwasserstoff durch Natriumbromsalicylwasserstoff ersetzt, oder setzt man Brom im Ueberschusse zu Propioncumarin, so erhält man β-Brompropioncumarin, $C_{10}H_7BrO_2$, worin das Brom an die $C_6$-Gruppe gebunden ist. Erhitzt man Propioncumarin mit seinem doppelten Gewichte Brom in Schwefelkohlenstoff auf 150°, so entsteht β-Dibrompropioncumarin, $C_{10}H_6Br_2O_2$. Mit rauchender Schwefelsäure bildet sich Sulphopropioncumarilsäure, $C_{20}H_{16}O_{18}S_2O_6$. (Chem. N. **30**. 245; Ber. Chem. Ges. **7**. 1653.)

**C. R. A. Wright**, Ueber die Einwirkung *organischer Säuren und deren Anhydride auf natürliche Alkaloide*. Durch längere Einwirkung von Eisessig oder Essigsäureanhydrid auf Codeïn erhält man krystallinisches Diacetyl-Codeïn, $C_{36}H_{40}(C_2H_3O)_2N_2O_6$, welches in Benzol, Chloroform und siedendem Wasser löslich ist. Die Base hat ein krystallinisches Chlorhydrat. Morphin giebt bei der gleichen Behandlung *α-Diacetyl-Morphin*, $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_2N_2O_6$, welches schwer krystallisirt, aber ein leicht krystallisirbares Chlorhydrat hat. Mit überschüssiger Essigsäure behandelt, giebt das Morphin *Tetracetyl-Morphin*, welches leicht krystallisirt und in Aether, Alkohol und Benzol löslich ist. Sein Chlorhydrat ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser. Wenn das Essigsäureanhydrid nicht im Ueberschusse angewendet wird, so scheinen drei verschiedene Diacetylmorphine zu entstehen, von denen die β-Verbindung in grösster Menge auftritt. Mit geringen Mengen von Essigsäureanhydrid erhält man *Monacetyl-Morphin*. Alle diese Körper zerfallen mehr od. weniger leicht bei der Behandlung mit kochendem Wasser in die ursprüngliche Base und Essigsäure. Die physiologischen Wirkungen derselben sind denen des Dioxymorphins u. Dioxycodeïns gleich. (Chem. N. **30**. 224.)

**C. R. A. Wright** und **G. H. Beckett**, Ueber die Einwirkung *organischer Säuren und deren Anhydride auf natürliche Alkaloide* (Forts. der vorig. Mitth.). Codeïn mit Butters. oder Buttersäureanhydrid auf 130° erhitzt, giebt *Dibutyrylcodeïn*, $C_{36}H_{40}(C_4H_7O)_2N_2O_6$; Morphin mit Buttersäure *Dibutyrylmorphin*, $C_{34}H_{36}(C_4H_7O)_2N_2O_6$, dagegen mit Buttersäureanhydrid *Tetrabutyrylmorphin*, $C_{34}H_{34}(C_4H_7O)_4N_2O_6$. Ein Gemisch gleicher Aequivalente von Essig- und Buttersäure giebt mit Morphin Acetylbutyrylmorphin, $C_{34}H_{36}(C_2H_3O)(C_4H_7O)N_2O_6$. Benzoësäureanhydrid liefert mit den oben genannten Basen bezüglich *Dibenzoylcodeïn*, $C_{36}H_{40}(C_7H_5O)_2N_2O_6$, und *Tetrabenzoylmorphin*, $C_{34}H_{34}(C_7H_5O)_4N_2O_6$; beide Basen, sowie deren Chlorwasserstoffsalze, sind krystallisirt zu erhalten. (Chem. N. **30**. 244.) Ausführl. Bericht (Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 1031.)

**Weidel**, Ueber das *Cinchonin*. (Wien. Sitzungsber. **69**. 743; C.-Bl. 1874. 357. 549.)

**Thudichum**, Ueber *Bilirubin*. Das Bilirubin, $C_9H_9NO_2$, absorbirt Bromdämpfe und färbt sich damit violet. Das Product scheint Dibrombilirubin zu sein. Es ist in Alkohol mit intensiv violetter Farbe löslich. Mit Chlor scheint Tetrachlorbilirubin zu entstehen, welches grünlichgelb ist. Auch salpetrige Dämpfe werden absorbirt, doch konnte keine bestimmte Verbindung erhalten werden. (Chem. N. **30**. 225.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**R. F. Smith**, Ueber *Zinkblende* aus einer Antimongrube bei Glendinning (Dumfriesshire). Dieses Mineral findet sich gleichzeitig mit Antimon in Kalkspath eingesprengt vor und besteht aus 62,84 Zink, 1,12 Antimon, 0,49 Eisen, 1,95 kohlens. Kalk, 32,5 Schwefel u. 1,10 unlöslicher Substanz. (Chem. N. **30**. 222.)

**A. H. Church**, Zusammensetzung des *Autunits*. Die Analysen führten zu der Formel $U_2O_3.CuO.P_2O_5 + 10\,aq$ u. die der im Vacuum getrockneten Substanz $U_2O_3.CuO.P_2O_5 + 2\,aq$. Autunit ist also verschieden vom Torberit, der die Formel $U_2O_3.CuO.P_2O_5 + 8\,aq$ besitzt. (Chem. N. **30**. 245; Ber. Chem. Ges. **7**. 1653.)

**von Lasaulx**, Ueber den *Siegburgit*. Dieses neue fossile Harz von Siegburg bei Bonn zeichnet sich durch einen ausserordentlich hohen Gehalt an Kohlenstoff (85 p. c.) aus und verbrennt mit aromatischem weihrauchähnlichen Geruche. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1539.)

**Schuchardt**, Ueber die Zusammensetzung des *Vesczelyts*. Dieses vor Kurzem von Vrsczely in der Grube Delius bei Morawiza im Banat entdeckte Mineral erwies sich als ein Kupferphosphat mit $4CuO$, so dass gegenwärtig folgende Reihe bekannt ist: Libethenit, $4CuOP_2O_5 + H_2O$, Tagilit, $4CuOP_2O_5 + 3H_2O$ und Vesczelyt, $4CuOP_2O_5 + 5H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1539.)

**Daubrée**, Beobachtungen über den *Meteoriten* von Roda. (C. r. **79**. 1509.)

**F. Pisani**, Analyse eines *Meteoriten* aus der Provinz Huesca in Spanien. (C. r. **79**. 1507.)

## 7. Analytische Chemie.

**E. A. Parnell**, Ueber die Anwendung von *übermangans. Kali in volumetrischen Analysen*. Vf. macht darauf aufmerksam, dass, wenn man Eisenchlorür mittels Chamäleon titrirt, die Färbung des entstehenden Eisenchlorides die Feststellung des Oxydationspunktes erschwert, und schlägt, um dies zu vermeiden, die Anwendung künstlichen Lichtes vor. (Chem. N. **30**. 225.)

**Maumené**, Ueber einen Apparat zum Messen der Gase bei industriellen Analysen. (C. r. **79**. 1475.)

**Kellberg**, Ueber die *calorimetrische Kohlenstoffprobe;* mitgetheilt von **Eggertz**. Vf. hat 10 Sorten von Roheisen auf Kohlenstoff geprüft, sowohl nach der calorimetrischen Methode als auch durch directe Verbrennung in Sauerstoffgas. Die Versuche ergaben eine genügende Uebereinstimmung, beweisen aber die Nothwendigkeit, die Normallösungen,

sobald der Stahl sich auflöst, aus dem Erwärmungsgefässe zu entfernen, auch, dass die Lösungen während der Auflösung und nach derselben u. gegen starkes Tageslicht zu schützen sind. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **33**. 468.)

**E. Boivin** und **D. Loiseau**, Einfluss des *siedenden destillirten Wassers auf die Fehling'sche Flüssigkeit*. Vf. hat gefunden, dass, wenn man Fehling'sche Flüssigkeit mit grösseren Mengen destillirten Wassers verdünnt und dann zum Sieden erhitzt, die Lösung sich unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxyde entfärbt. Diese Erscheinung beruht höchst wahrscheinlich in einer Dissociation des weins. Doppelsalzes und lässt sich durch Zusatz geringer Mengen anderer löslicher Salze (z. B. Chlorcalcium, Chlorbarium, Chlornatrium, Chlorammonium, salpeters. Ammonium, weins. Kalium) verhüten. (C. r. **79**. 1262.)

**P. Truchot**, Ueber die Uebelstände beim Gebrauche von *Gefässen aus böhmischem Glase* bei der *chemischen Analyse* und besonders bei der *Alkalimetrie*. (C. r. **79**. 1412.)

**E. H. Bogardus**, Ueber das Verhalten des *Titans zu Reagentien* in phosphorsäurehaltigen Eisenerzen. (Sill. Amer. Journ. [3] **8**. 334.)

**O. Meister**, Neue Methode der *Seifenuntersuchung*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1742.)

**Hotz-Osterwald**, Die *Zerstörung der Codices und Palimpseste* durch die modernen Gelehrten. Beiträge zur paläographischen Chemie und zur Geschichte der Technik. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1743.)

## 8. Technische Chemie.

**Wehrlin** und **E. Schlumberger**, Ueber *ferrocyanwasserstoffsaures und ferridcyanwasserstoffsaures Anilin für Anilinschwarz*. (Polyt. Journ. **214**. 327; Polyt. Centralbl. **28**. 1483.)

**K. W. Kunis**, Welche Bedeutung hat die *Ermittelung des Klebergehaltes des Mehles* für die Müllerei? (Pol. C.-Bl. **28**. 1457.)

**A. Mc. Martin**, Ueber verschiedene mechanische Veränderungen im *Bessemerstahl-Processe* zur Königin-Marienhütte bei Zwickau. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 460.)

**J. E. Clayton**, Der *Hunt- und Douglas-Kupferprocess* zu Davidson County. Im Frühjahre 1872 wurde eine kleine Anlage für diesen Process (C.-Bl. 1870. 296. 543) auf den Gruben in Davidson County hergestellt. Das verarbeitete Erz bestand aus Kupferkiesen von geringem Gehalte und wurde so weit aufbereitet, dass die Ton von 2000 Pfd. Erz 100 bis 120 Pfd. Kupfer enthielt; die Gangart ist Thonschiefer. Die Erze wurden so weit zerkleint, dass sie durch ein Sieb mit vierzehn Löchern auf einem Linear-Zoll gingen und geröstet. Die Röstöfen waren einfache Reverberiröfen mit drei Herden und wurden innerhalb 8 Stunden mit 2000 Pfd. aufbereiteten Erzes beladen; die Chargen, nachdem sie 24 Stunden im Ofen verweilt hatten, wurden ausgezogen, gewogen und probirt. Die Röstung wurde bei niederer Rothglühhitze bewerkstelligt, um etwa ein Drittel von dem Kupfer der Charge zu Sulphat umzuwandeln; das Uebrige bestand aus Oxyden, mit Ausnahme von 5 bis 7½ Pfd. Rückstand, als unoxydirtes Sulphuret übrig bleibend. Das geröstete Erz wurde in Portionen von 3000 Pfd. in Auslauge-Tröge von etwa 3000 Gallonen Inhalt gebracht und waren diese dann zu ⅔ gefüllt. Die Mischung von Erz, Eisenchlorür und Kochsalz wurde mittels eines Rührapparates umgerührt und Dampf in hinreichender Quantität zugelassen, bis eine Temperatur von 120° Fahrenheit erreicht war. Nach achtstündigem Umrühren liess man die Mischung sich absetzen, indem die Kupferlösung in Setzbottiche abgezogen wurde, wo etwa 600 Gallonen schwache Chloreisenlösung auf die in jedem Rührtroge gebliebenen Rückstände kamen, um sie von der Kupferflüssigkeit zu befreien. Dieses schwache Bad wurde dann abermals in Gefässe abgezogen, in welchen metallisches Eisen enthalten war; das Kupfer schlug sich daraus nieder und die gebliebene Flüssigkeit kam in ein Ansammlungsgefäss, um wiederum zum Auswaschen des Rückstandes von der folgenden Charge zu dienen. Die Rührgefässe wurden nun geleert und die Rückstände weggefahren. Der durchschnittliche Verlust in diesen Rückständen betrug etwa 6 bis 10 Pfd. Kupfer pro Ton bearbeiteten Erzes. Die geklärte Kupferlösung wurde in Gefässen mit Guss- oder Stabeisen-Abfällen behandelt, das Kupfer niedergeschlagen und die rückständige Flüssigkeit, nachdem etwas Salz hinzugefügt, wiederum zur Behandlung einer neuen Charge gerösteten Erzes verwandt. Bei diesem Processe wurden 25—30 p. c. Kupfer in Sulphat verwandelt. Man verbrauchte etwa 25 p. c. Salz und 70 p. c. Eisen. Nach einem Versuche von wenig Monaten wurde dann der Process im Grossen ausgeführt. Bei täglicher Verarbeitung von 21 Tons à 2000 Pfd. Erz mit 5½ p. c. Kupfer und Production von 2100 Pfd. Kupfer mit ½ p. c. Verlust betrugen die Kosten (excl. der Kosten für Bergbau und Aufbereitung und das Rühren in den Trögen und bei einem Aufwande von ½ Klafter Holz pro Ton zu rösten):

| | | |
|---|---|---|
| 7 Klafter Holz à 1 Dollar per Klafter | 7,00 | Doll. |
| 21 Arbeiter bei 7 Oefen à 1 Dollar | 21,00 | „ |
| 6 Arbeiter beim Laden der Oefen und Tröge à 75 Cents | 3.00 | „ |
| 4 Arbeiter beim Ausleeren der Tröge und Entfernen der Rückstände | 3,00 | „ |
| 2 Arbeiter zur Wartung der Tröge à 1 Dollar | 2,00 | „ |
| Aufseher | 2,00 | „ |
| Chemiker | 3,00 | „ |
| 525 Pfd. Salz à 1¼ Cents | 6,56 | „ |
| 1470 Pfd. Eisen à 2 Cents | 29,40 | „ |
| Summa | 76,96 | Doll. |

Hieraus ergiebt sich, dass 2100 Pfd. Kupfer aus 21 Tons des 5½procenthaltigen Erzes mit 76,96 Doll. Kosten gewonnen werden, also mit 3⅔ Cents pro 1 Pfd. Kupfer, nach den Arbeitslöhnen und Holzpreisen in Davidson County. Die Kosten für die Anlage sind gering. Die Oefen sind einfach und wenig kostspielig in ihrer Bauart und erfordern etwa 25000 Stück Brandsteine für jeden. Die Gefässe (Tröge), ganz fertig gestellt, kosten etwa à Stück 60 Dollar und die Arbeit, welche erforderlich ist, um den Process durchzuführen, bedarf keiner geschickten und hoch bezahlten Arbeiter. (Engin. and Min. J. **16** Nr. 7; B.- u. Hüttenm. Z. **33**. 30.)

**Fr. Wimmer** berichtet über den *Hunt- und Douglasprocess* nach einem Artikel aus Min. and Scient-Press **27**. Nr. 26, wie folgt. Diese u. A. in Chili ausgeführte Methode, welche theoretisch viele Vortheile verspricht und auf jeder Grube ausgeführt werden kann, ist für alle Arten von Kupfererzen geeignet, sie mögen Schwefel enthalten oder nicht. Der einzige Unterschied, der daraus bei der Behandlung erwächst, besteht darin, dass Erze, die Schwefel enthalten, zunächst geröstet werden müssen. Selbst gediegenes Kupfer, wenn es nur in kleinen Quantitäten vorkommt, wird von den Reagentien aufgelöst. Diese Methode bietet folgende Vortheile vor nassen Processen dar: 1. Bei der Anwendung derselben wird keine Säure und kein Salz gebraucht, um das Kupfer aufzulösen. Bei den gewöhnlichen nassen Processen wird das oxydirte Kupfer in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure aufgelöst, oder das Erz wird mit 2 bis 3 Tons Salz auf jedes Ton Kupfer geröstet. Bei dieser Hunt- und Douglas'schen Methode besteht das Auflösungsmittel in Eisenchlorür, welches beständig sich wieder erzeugt und durch die Art der Niederschlagung nur einen sehr geringen Verlust nach sich zieht. 2. Weniger als die halbe Quantität metallischen Eisens ist erforderlich, um das Kupfer niederzuschlagen, im Vergleich zu dem Erfordernisse daran in salzsaurer Lösung. 3. Die einzige Operation, bei welcher Brennmaterial anzuwenden, ist die Röstung des Minerals, und auch dazu wird nur eine sehr geringe Quantität gebraucht, so dass diese Methode da mit Vortheil anzuwenden sein möchte, wo der niedrige Gehalt der Erze oder die hohen Preise des Brennmaterials das Schmelzen unmöglich oder wenigstens unvortheilhaft machen würden. Der Ertrag an Kupfer, der bei diesem Processe erlangt wird, beträgt 90 p. c. Die Kosten des Reducirens zu Kupferbarren sind ganz unbedeutend. Die Details der Operationen sind folgende: 1. Das Mahlen der Erze. Wenn die Metalltheilchen sehr fein in der Gangart eingesprengt sind, ist es nicht zu vermeiden, dass die Erze so fein als möglich gemahlen werden müssen, weil, wenn das Erz schwefelhaltig ist, die Schwefelmetalltheilchen auf diese Weise nur vollkommen calcinirt werden können, damit sie der Einwirkung des Eisenchlorürs im Auflösungsbade ungehindert ausgesetzt sind. Wenn aber das Kupfer in ansehnlicher Quantität und derb sich vorfindet, dann erfordert die Calcination einen so ausserordentlichen Grad von Feinheit nicht, um wirksam zu werden. Es ist übrigens zu berücksichtigen, dass, wenn man die Erze nicht hinreichend fein mahlt, der Brennmaterialverbrauch zur Calcination bedeutend grösser sein wird. Mit Rücksicht auf die Erze, die in Chili gefunden werden, ist zu bemerken, dass Schwefelmetalle, die auf Gängen gewonnen werden, durch ein Sieb gehen müssen, das 8 bis 12 Maschen auf den Quadratzoll enthält, während diejenigen, welche nicht unmittelbar auf Gängen vorkommen, noch feiner gemahlen werden müssen. Das Zerkleinen der Erze im ersten Stadium geschieht am besten durch Walzen, weiterhin wird das Pulverisiren mittelst Stempel bewerkstelligt. Ein Paar Walzen von 28 Zoll im Durchmesser müssen ein Ton Erz innerhalb einer Stunde zerkleinen, wozu 6 Pferdekräfte erforderlich, und jeder Stempel muss in einer Stunde 2½ Ctr. Erz in Pulver umwandeln, vorausgesetzt, dass dasselbe vorher in einer gewöhnlichen Blake's Quetsche behandelt worden ist. Jeder Stempel erfordert eine Pferdekraft. Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass Carbonate nicht denselben Grad der Feinheit erfordern als schwefelhaltige Erze. 2. Das Rösten. Wie bereits gesagt worden, müssen die schwefelhaltigen Erze calcinirt werden, eine Operation, welche, wenn sie pulverisirt sind, in 24 Stunden 200 Ctr. liefern kann. Wenn das Erz aus gröberem Pulver besteht, ist es besser einen mechanischen Ofen anzuwenden, liegt aber ein feines Pulver vor, so kann ein gewöhnlicher Reverberirofen gebraucht werden, nur ist dafür zu sorgen, dass eine niedrige Hitze stattfindet und dass die Charge häufig aufgestört wird. Bei Vorhandensein verschiedener

Erzclassen, die reich an Schwefel, ist die Calcination in Haufen an der freien Luft sehr vortheilhaft, weil dadurch die vollständige Pulverisation in hohem Grade erleichtert wird und die Kosten des Calcinirens bedeutend damit zu vermindern sind. Der Hauptzweck des Calcinirens liegt darin, dass die Schwefelmetalle des Kupfers in Oxyde und schwefelsaure Salze umgewandelt werden. Die letzte Spur des Schwefels wird verschwinden, wenn die Operation mit Sorgfalt ausgeführt wird, und in diesem Falle muss das Kupfer vollständig in den folgenden Operationen extrahirt werden. Solch ein vollendeter Erfolg ist sehr schwierig zu erlangen, wenn man nicht sehr geschickte Arbeiter hat. Indess auch ohne grossen Aufwand von Kohle und mit gewöhnlicher Sorgfalt wird nicht mehr als $^1/_2$ p. c., höchstens 1 p. c. Verlust entstehen, den man jedoch nachher durch Auswaschung der Rückstände wieder gewinnt. 3. Die Auflösung. Das angewendete Auflösungsmittel ist neutrales Eisenchlorür. Dieses kann hergestellt werden durch Mischung des gewöhnlichen Salzes und des schwefelsauren Eisenoxyduls in gewissen Verhältnissen. Durch die Auflösung des metallischen Eisens, reich an Schwefel, wird ein beträchtlicher Theil des Kupfers in schwefelsaures Salz verwandelt, welches im Wasser löslich ist; jetzt, wenn für jede 60 Pfd. des in dieser Art aufgelösten Kupfers 120 Pfd. gewöhnlichen Salzes hinzugefügt sind und die Flüssigkeit mit metallischem Eisen behandelt wird, schlägt sich das Kupfer nieder; indess wird sich dann in der Lösung eine solche Quantität von Eisenchlorür bilden, dass es nur nöthig ist, noch 200 Pfd. gewöhnlichen Salzes hinzuzufügen und hinreichend Wasser aufzugeben, um ein Bad von 100 Gallonen zu bilden, welches die erforderliche Stärke haben wird. Es passirt öfters, dass das grobe Pulver der Carbonate sich leicht in feines Pulver verwandelt. In diesem Falle thut man wohl, das grobe Pulver von dem feinen zu trennen; nach der Trennung wird das grobe Pulver mittels der Filtrirmethode behandelt, und das feine in einem Bade mittelst eines Rührers. Die Gefässe zu diesen Bädern können von Holz oder Stein hergestellt werden. Eine entsprechende Grösse für hölzerne Bäder ist 12 Fuss im Durchmesser, 3 bis 4 Fuss tief; dreizölliges amerikanisches Fichtenholz entspricht diesem Zwecke recht gut, mit eisernen Bänden, 3 Zoll breit, $^9/_8$ Zoll dick, umgeben. Das Filtrum kann nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Man placirt entweder auf dem Boden ein Lager von Steinen 3 Zoll dick oder von Cyndern und Cokesklein mit einer Decke von Sand. Oder man stellt das Filter aus einem falschen Boden her, der durchlöchert ist und mit gewöhnlichen Säcken bedeckt wird. Das Erzpulver ist dann oben auf dem Filter in einer Dicke von 2 bis 3 Fuss ausgebreitet, entsprechend der Feinheit des Kornes. In dem Falle, wo man Behälter von feuerfesten Steinen benutzt, müssen die Steine eine sehr dichte Textur haben und mit gutem römischen Cement zusammengefügt sein. Die Flüssigkeit lässt man durch ein Loch ablaufen, welches am Boden des Behälters angebracht ist, indess stets bedeckt sein muss, um den Verlust an Hitze zu vermeiden. Es ist vortheilhaft, das Mineral, bevor dasselbe ins Bad kommt, zu befeuchten, da hierdurch die gleichmässige Filtration der Lösung befördert wird. Vierundzwanzig Stunden sind für die Extrahirung des Kupfers aus den Erzen ausreichend, wenn selbige etwa 5 p. c. enthalten, vorausgesetzt, dass die Lösung von hinreichender Stärke und das Bad in einer Temperatur von 50° C. erhalten wird. In einem Bade von obenerwähnter Capacität mit einem Rührer sind nur 4 oder 5 Stunden erforderlich, um das Kupfer, welches in 5 Tons bei obigem Metallgehalte darin enthalten ist, aufzulösen, da der Rührer die Ausziehung sehr viel schneller bewirkt, als die Filtrirung es allein vermag. Bei Einwirkung von Eisenchlorür auf Kupferoxyd entstehen Kupferchlorür nebst etwas Chlorid, sowie Eisenoxyd und etwas Eisenoxychlorid. Schliesst man beim Filtriren die Luft möglichst aus, so wird die Production von Kupferchlorür vermehrt und die des Eisenoxychlorids vermindert, wodurch eine sehr ansehnliche Ersparung an Eisen bei Niederschlagung des Kupfers erzielt wird. Das gebildete Eisenchlorid wird mit einem nur sehr geringen Verluste in das Bad zurückgegeben. Das Chlorid, welches in dem basischen Oxychlorid verloren geht, und bei dem wiederholten Waschen als Verlust sich herausstellt, wenn die letztere Operation unvollkommen ausgeführt wird, ist so gering, dass 1 Ctr. Salz hinreichend erscheint, den bei 1 Ton Kupfer erlittenen Verlust zu ersetzen. Dieser Verlust kann noch bedeutend vermindert werden, wenn man schwefelige Säure aus dem Calcinirofen über die Oberfläche des Bades während des Umrührens oder Filtrirens streichen lässt. Wenn mit Erzen gearbeitet wird, die beim Rösten schwefelsaures Kupferoxyd bilden, so wird kein Verlust an Eisen bemerkt; zuweilen muss dann wohl in dem Bade angehäuftes Eisen durch Kreide abgeschieden werden. 4. Das Niederschlagen. Die Kupferlösung enthaltende Flüssigkeit läuft aus den Bädern in einen Behälter mit Abtheilungen, welcher die Form eines grossen Rechtecks hat und auf dessen Boden Eisenstücke gelegt sind. Die Kupferlösung tritt an einem Ende ein und nachdem sie alle Abtheilungen durchlaufen hat, wird die Flüssigkeit am anderen Ende mittels einer Pumpe weggezogen und in das Originalbad gebracht, wo das Eisenchlorür in dem Bade wieder hergestellt wird auf Kosten des beim Fällen verbrauchten Eisens. Die Geräthschaften, als Eimer, Pumpen, Röhren etc. müssen aus Holz, die Röhren, sowohl zur Leitung des Dampfes, als auch zur Vertheilung der Flüssigkeiten won Bad zu Bad aus Guttapercha bestehen. Bei Gold und Silber enthaltenden Erzen wird das Bad von Eisenchlorür, nachdem es mehr oder weniger mit Kupfer

gesättigt ist, Chlorsilber auflösen. Wiederholte Versuche in Colorado in den Vereinigten Staaten und in Chili haben bewiesen, dass Schwefelmetalle, die Gold und Silber enthalten, wenn sie schwach geglüht werden, den ganzen Silbergehalt im Bade aufgelöst zurücklassen und zwar in der Gestalt von Chlorid, welches durch Kupfer zersetzt werden kann. Nachdem das Silber auf diese Weise entfernt ist, wird das Kupfer auf die gewöhnliche Art durch metallisches Eisen niedergeschlagen. Der Rückstand des Bades, nachdem es beides, das Silber und das Kupfer verloren hat, enthält das Gold in einem zu seiner Gewinnung höchst günstigen Zustande. Dieselbe Methode ist für die Kupfer- und Silberleche anwendbar. (B.- u. Hüttenm. Z. **33**. 439.)

## Ueber die Resorption und Secretion der Nahrungsbestandtheile im Verdauungskanale des Schafes,

von

Eugen Wildt.

Bekanntlich enthält der Harn der Herbivoren gar keine oder nur Spuren von Phosphorsäure, während der Harn der Carnivoren reich an dieser Säure ist. Aber auch Kalk und Kieselsäure ist in dem Harn der Pflanzenfresser bei den gebräuchlichen Fütterungsmethoden nur in unbedeutenden Mengen vorhanden; wir finden vielmehr diese Stoffe in den festen Excrementen und zwar hier, bei ausgewachsenen im Beharrungszustande befindlichen Thieren wenigstens, nahezu in der vollen Menge, in der sie im Futter enthalten waren.

So ergaben Versuche in Weende ausgeführt (W. Henneberg: Neue Beiträge zur rationellen Fütterung der Wiederkäuer 1870) im Durchschnitt von 2 Hammeln Folgendes:

| Einnahme im Futter | | Ausgabe im Kothe | | Ausgabe im Harne | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kali | 21,27 Grm. | 1,14 Grm. | = 5,3 p. c. | 18,01 Grm. | = 84,7 p. c. |
| Natron | 5,68 „ | 1,43 „ | = 25,2 „ | 3,09 „ | = 54,4 „ |
| Kalk | 8,44 „ | 9,35 „ | = 110,8 „ | 0,40 „ | = 4,7 „ |
| Magnesia | 4,47 „ | 3,67 „ | = 82,1 „ | 1,14 „ | = 25,5 „ |
| Phosphors. | 4,08 „ | 4,03 „ | = 98,8 „ | 0,07 „ | = 1,7 „ |
| Schwefels. | 2,46 „ | 0,86 „ | = 35,0 „ | 1,31 „ | = 53,2 „ |
| Chlor | 9,74 „ | — | — | 8,41 „ | = 86,4 „ |

Phosphorsäure und Kalk erscheinen nahezu in der ganzen aufgenommenen Menge im festen Darmkothe wieder; Kali u. Chlor verhalten sich gerade umgekehrt; dieselben werden fast vollständig mit dem Harne aus dem Körper entfernt, während Natron, Magnesia und Schwefelsäure in der Mitte stehen; von der Magnesia sind ungefähr 3mal mehr, von dem Natron und der Schwefelsäure $^1/_2$mal mehr in den Faeces ausgeschieden worden als im Harne.

Zu ähnlichen Resultaten haben Versuche in Hohenheim geführt, auf die später näher einzugehen Gelegenheit sein wird. Im Uebrigen lehren uns schon Analysen des Harns von Pflanzenfressern im Allgemeinen, dass dieser sehr arm an Phosphorsäure, Kalk und ebenso auch an Kieselsäure ist.

Es kann nun aber, trotz der Thatsache, dass Phosphorsäure und Kalk nicht mit den übrigen Endproducten des Stoffwechsels gemeinschaftlich im Harne ausgeschieden werden, dennoch gar keinem Zweifel unterliegen, dass auch diese beiden Stoffe, ebenso wie die übrigen Mineralbestandtheile der Nahrung, mit den organischen Stoffen, als deren Begleiter sie fungiren, assimilirt werden und in den Stoffwechsel mit

eingehen; wir werden vielmehr annehmen müssen, dass Phosphorsäure und Kalk, da sie Bestandtheile aller thierischen Gewebe und Flüssigkeiten sind, in ganz bedeutendem Grade sich an dem Stoffwechsel betheiligen, dass sie aber, aus irgend einer Ursache verhindert aus dem Blute durch die Nieren ausgeschieden zu werden, sich in den Darmkanal zurückergiessen. LIEBIG (Chemische Briefe Bd. II. 1859 S. 116) nimmt an, dass, in Folge der chemischen Beschaffenheit des Harns, die durch den Stoffwechsel frei gewordene Phosphorsäure nicht durch die Nieren austreten könnte, sondern von dem Blute aus dem Darme zugeführt wird; dass mithin ein Theil des Darmkanales die Function der Nieren als Absonderungsorgan übernimmt.

Welcher Theil des Verdauungskanales ist es nun aber, der in der eben erwähnten Weise functionirt? Und wird Kalk und Phosphorsäure durch dieselben Theile des Verdauungskanales secernirt oder nicht? Gehen ferner vielleicht nicht auch noch andere Mineralbestandtheile in grösserer Menge in den Stoffwechsel ein, als sie im Harne zur Ausscheidung gelangen? Diese und ähnliche Fragen waren es, die den Vf. zu vorliegender Arbeit anregten und die zunächst den Zweck hatte, die in den Futterstoffen enthaltenen Mineralbestandtheile auf ihrer Wanderung durch den Verdauungskanal zu verfolgen. Im Verlaufe der Arbeit erschien es wünschenswerth, auch die organischen Bestandtheile in Bezug auf ihre Verdauungsgrösse in den einzelnen Theilen des Darmkanales zu prüfen und wäre es besonders hierfür angenehm gewesen, auch die procentische Zusammensetzung der entleerten Faeces zu kennen; leider aber war es verabsäumt worden, dieselben zu sammeln. Aus dem Resultate der Verdauung im Mastdarm dürfen wir jedoch wohl schliessen, dass die Zusammensetzung der Faeces nicht gar bedeutend von der des Mastdarminhaltes abgewichen sein würde.

Bei Ausführung der Arbeit selbst ging Vf. von folgenden Betrachtungen aus: Trotz der Ausscheidung des Kalkes und der Phosphorsäure aus dem thierischen Körper in Gemeinschaft mit den unverdauten Bestandtheilen der Nahrung, haben wir dennoch, wegen des bedeutenden Gehaltes aller thierischen Gewebe und Flüssigkeiten an diesen Bestandtheilen, auf eine Assimilation derselben durch den thierischen Körper und Eingehen in den Stoffwechsel schliessen müssen. Mit nahezu der gleichen Bestimmtheit dürfen wir nun die Kieselsäure als verhältnissmässig wenig assimilirbar (vgl. STOHMANN, Biologische Studien S. 54) ansprechen, da der thierische Körper, wie die vorliegenden Analysen ergeben, sehr arm daran ist und auch der Harn, als das Secret, welches die nicht flüchtigen Endproducte des thierischen Stoffwechsels enthält, nur sehr geringe Mengen von Kieselsäure aufweist.

Es muss daher derjenige Theil des Verdauungskanales, in welchem eine Resorption der Phosphorsäure und des Kalkes stattfindet, in seinem Inhalte ein weiteres Verhältniss dieser Stoffe zur Kieselsäure aufweisen, als dasselbe im Futter ist. Ebenso muss das engere oder weitere Verhältniss der Kieselsäure zu den übrigen Mineralstoffen, sowie zu den organischen Bestandtheilen der Nahrung, auch die geringere oder grössere Resorption derselben in den betreffenden Theilen des Verdauungskanales anzeigen. Bei der Berechnung der Resorptionsgrösse der verschiedenen Nahrungsbestandtheile in den einzelnen Theilen des Darmkanales kann man daher in der Art verfahren, dass man aus dem Kieselsäuregehalte der Contenta der einzelnen Theile des Verdauungskanales die diesem Inhalte entsprechende ursprüngliche Nahrung berechnet; aus dem Vergleiche mit dieser ergiebt sich dann, wie viel von den einzelnen Bestandtheilen der Nahrung resorbirt worden ist.

Selbstverständlich musste eine solche Berechnung um so genauer ausfallen, je reicher das verabreichte Futter an Kieselsäure war, da hiermit das Verhältniss derselben zu den einzelnen Nahrungsbestandtheilen ein engeres wird. Vf. wählte deshalb als Futter Wiesenheu, da ja bekanntlich die Asche der Gramineen vorzugsweise reich an Kieselsäure ist, und verfuhr im Uebrigen folgendermassen.

Zwei einjährige Hammel erhielten pro Tag und Kopf 2 Pfd. Heu, die für 10 Tage für beide Thiere vorräthig abgewogen worden waren, zu gleicher Zeit war von diesem Heu eine Trockensubstanzbestimmung ausgeführt und Proben von verschiedenen Theilen zur Analyse genommen worden. Ausserdem erhielten die Thiere destillirtes Wasser als Tränkwasser und zwar nahmen sie im Laufe der 10 Tage ungefähr 30 Liter Wasser zu sich; Kochsalz wurde ihnen nicht verabreicht. Nach 10tägiger Fütterung (Hammel I hatte das ihm vorgelegte Futter vollständig aufgezehrt, während Hammel II im Laufe der 10 Tage 180,0 Grm. Reste gelassen hatte) wurden die Thiere geschlachtet (Hammel I wog 41 Kilogrm.; Hammel II 39,5 Kilogr.) und der Verdauungskanal in 7 verschiedene Abschnitte getheilt; diese waren: 1. der I. und II. Magen (Pansen und Haube), 2. der III. Magen (Buch), 3. der Labmagen und Zwölffingerdarm bis zum Eintritte der Ausführungsgänge der Leber und der pankreatischen Drüse, 4. der übrige Theil des Dünndarmes, 5. der Blinddarm, 6. der Grimmdarm und 7. der Mastdarm. Die Grenze zwischen den beiden letzten Theilen des Verdauungskanales wurde dort gewählt, wo der schon ziemlich consistente Darminhalt anfängt sich in Ballen zu formen; es kam hierbei auf die Länge des Grimmdarmes bei beiden Thieren 2,25 Mtr.; auf die Länge des Mastdarmes bei Thier I 2,5 Mtr., bei Thier II 3 Mtr. Im Uebrigen belief sich die Länge des Dünndarmes bei beiden Thieren auf 23 Mtr., die des Blinddarmes bei Thier I auf 1 Mtr., bei Thier II auf 1,23 Mtr.

Die Inhaltsmassen dieser einzelnen Abschnitte wurden sorgfältig von den sie einschliessenden Theilen des Darmkanales abgelöst und dem Gewichte nach von beiden Thieren zusammen bestimmt. Es ergaben sich folgende Mengen frische Substanz.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. | Inhalt des I. und II. Magens | 9268,00 | Grm. |
| 2. | „ „ Buches | 382,73 | „ |
| 3. | „ „ Labmagens etc. | 646,28 | „ |
| 4. | „ „ Dünndarms | 1312,90 | „ |
| 5. | „ „ Blinddarms | 1802,67 | „ |
| 6. | „ „ Grimmdarms | 249,93 | „ |
| 7. | „ „ Mastdarms | 366,52 | „ |

Dieselben wurden zunächst im Wasserbade, dann im Trockenschranke getrocknet und, nachdem sie durch längeres Stehen an der Luft in den lufttrockenen Zustand übergeführt worden waren, von Neuem gewogen; von diesen lufttrocknen Massen wurden darauf durch Trocknen im Wasserstoffstrome Trockensubstanzbestimmungen ausgeführt und erhielt Vf. folgende Mengen luftrockener und wasserfreier Substanz:

| | lufttr. Substanz. | $H_2O$ fr. Subst. | in p. c. der fr. Subst. |
|---|---|---|---|
| 1. I. und II. Magen | 1022,26 Grm. | 923,20 Grm. | 9,96 p. c. |
| 2. Buch | 72,26 „ | 65,85 „ | 17,20 „ |
| 3. Labmagen | 61,60 „ | 56,44 „ | 8,73 „ |
| 4. Dünndarm | 131,00 „ | 124,95 „ | 9,52 „ |
| 5. Blinddarm | 229,93 „ | 216,46 „ | 12,00 „ |
| 6. Grimmdarm | 43,44 „ | 39,40 „ | 15,76 „ |
| 7. Mastdarm | 114,59 „ | 109,08 „ | 29,76 „ |

Die auf solche Weise erhaltenen Substanzen wurden dann zu den weiteren analytischen Bestimmungen verwendet (an der Ausführung der Analysen betheiligte sich O. Pfeiffer). Es wurden Stickstoffbestimmungen, Rohfaserbestimmungen und vollständige Aschenanalysen ausgeführt; die Fettbestimmungen unterliess man aus zwei Gründen: einmal war es, namentlich bei dem Inhalte des Dünndarmes sowie des Grimm- und Mastdarmes, nicht möglich gewesen, dieselben vollständig frei von dem den Eingeweiden anhaftenden Fette zu erhalten; es hatten sich denselben, wenn auch

unbedeutende Mengen kleiner Fettpartikelchen beigemengt; dann aber war auch zu erwarten, dass sich in dem Aether nicht nur das Fett, sondern auch in Aether lösliche Umwandlungsproducte der organischen Nahrungsbestandtheile auflösen würden, so dass voraussichtlich die durch Aetherextraction erhaltenen Zahlen viel zu hoch ausgefallen wären.

In Bezug auf die analytischen Methoden ist Folgendes zu erwähnen: Die Stickstoffbestimmungen wurden durch Verbrennen mit Natronkalk und Auffangen des gebildeten Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure ausgeführt, die Proteinsubstanz durch Multiplication des erhaltenen Stickstoffes mit 6,25 berechnet.

Zu den Rohfaserbestimmungen wurde die Substanz mit 200 C.-C. einer 1,25-procent. Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers in einer Porcellanschale gekocht, nach dem Absetzen die Flüssigkeit mit einem Heber abgezogen, dann der Rückstand 2mal mit je 200 C.-C. Wasser wiederum $^1/_2$ Stunde lang ausgekocht und die abgehobenen Flüssigkeiten mit der ersten vereinigt. Nach 12stündigem Absetzen derselben wurde die klare Flüssigkeit abgehoben, der Bodensatz zu dem Rückstande in der Porcellanschale gegeben und nun in derselben Weise zunächst mit 200 C.-C. einer 1,25procent. Kalilauge, dann zweimal mit je 200 C.-C. Wasser ausgekocht. Nach 12stündigem Stehen der kalihaltigen Flüssigkeiten wurde das obere Klare mit dem Heber abgehoben, der Bodensatz abfiltrirt, dann der Rückstand aus der Porcellanschale auf das Filter gegeben und successive mit heissem Wasser, heissem Alkohol und mit Aether ausgewaschen, getrocknet und gewogen. In den erhaltenen Rohfasern wurde der Asche- und Stickstoffgehalt bestimmt und die Resultate auf Asche und Protein-freie Rohfaser berechnet.

Für die Aschenbestimmungen wurde die Substanz durch gelindes Glühen in Platinschalen verascht und so, allerdings zum Theil noch sehr kohlenreiche, Rohaschen erhalten.*

Aus diesen Rohaschen wurde der Gehalt an Kohlensäure durch Austreiben der letzteren mit Salpetersäure und Auffangen der Kohlensäure in Kalilauge durch die Gewichtszunahme des Kaliapparates bestimmt. In der durch Filtration von Kohle und Sand befreiten Lösung wurde das Chlor auf bekannte Weise mit salpetersaurem Silber gefällt und bestimmt.

Für die Bestimmung der übrigen anorganischen Bestandtheile wurden, je nach der zur Verfügung stehenden Menge, 2—4 Grm. Rohasche verwendet. Diese wurden mit starker Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure längere Zeit digerirt und schliesslich zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde dann in verdünnter Salzsäure gelöst; Sand, Kieselsäure und Kohle abfiltrirt. Es wurde dann das Filter vom Trichter sorgfältig abgehoben, auf einer Glasplatte ausgebreitet und der Inhalt mittels der Spritzflasche in eine Platinschale abgespritzt, was leicht und vollständig gelingt. Nachdem das Wasser abgedampft war, wurde der Rückstand bei 150° C. im Luftbade getrocknet, gewogen und dann geglüht, bis er vollkommen weiss war. In der Regel ist nach einiger Zeit die ganze Masse mit Ausnahme der obersten Schicht rein weiss; um auch die Kohlentheilchen dieser zu verbrennen, wurde dann die Masse mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet und der so erhaltene Brei innig gemengt; dann das Wasser verdampft und von Neuem geglüht; es gelingt so leicht, eine vollkommene rein weisse Asche zu erhalten; dieselbe wurde von Neuem gewogen und der Gewichtsverlust gegen vorher als Kohle in Ansatz gebracht. Die Asche wurde jetzt noch einmal mit Salzsäure und Salpetersäure einige Zeit digerirt, dann zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salzsäure

---

* Zu einem Veraschen unter Zusatz von Barythydrat konnte Vf. sich nicht entschliessen, weil er befürchtete, dass dadurch der Substanz in Form von Sand beigemengte Silicate aufgeschlossen werden könnten, deren Kieselsäure dann mit in Rechnung gezogen worden wäre, wodurch die Resultate getrübt werden mussten.

aufgenommen und abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit dem ersten vereinigt; der Rückstand auf dem Filter in eine Platinschale gespült, getrocknet, geglüht und gewogen; derselbe besteht aus Kieselsäure und Sand; durch wiederholtes Auskochen mit concentrirter Kalilauge wurde die Kieselsäure gelöst, der zurückbleibende Sand abfiltrirt, ausgewaschen, in eine Platinschale gespült, getrocknet, geglüht und gewogen und so die Kieselsäure aus dem Verluste berechnet; die auf diesem Wege erzielten Resultate sind, wie die analytischen Belege zeigen, fast absolut genaue.

Die beiden vereinten Filtrate wurden auf 250 C.-C. aufgefüllt; in 100 C.-C. nach bekannten Methoden Schwefelsäure und Alkalien und in den übrigen 150 C.-C. die übrigen Bestandtheile, Eisen, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und mit Essigsäure angesäuert; auf diese Weise wurde das Eisen als phosphorsaures Eisen erhalten. Im Filtrate hiervon der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, dann durch Uebersättigen mit Ammoniak die Magnesia und durch Zusatz von Magnesiamixtur die Phosphorsäure gefällt.

Die Reinaschen sind aus den Rohaschen erhalten worden durch Abzug der Kohlensäure, der Kohle und des Sandes.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

| | Heu | I. u. II. Magen | Buch | Labmagen | Dünndarm | Blinddarm | Grimmdarm | Mastdarm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. |
| Rohfaser | 27,85 | 36,44 | 30,48 | 26,86 | 17,93 | 28,69 | 32,00 | 32,14 |
| Stickstoffhaltige Substanz | 15,75 | 19,44 | 20,44 | 24,12 | 29,69 | 14,69 | 15,69 | 14,00 |
| Stickstofffr. Extractivstoffe u. Fett . . . . . | 48,56 | 32,54 | 37,61 | 36,71 | 37,80 | 40,31 | 38,05 | 41,66 |
| Asche . . . . . | 7,84 | 11,58 | 11,47 | 12,31 | 14,58 | 16,31 | 14,26 | 12,20 |

Die Reinaschen zeigten folgende Zusammensetzung:

| | Heu | I. u. II. Magen | Buch | Labmagen | Dünndarm | Blinddarm | Grimmdarm | Mastdarm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. |
| $SiO_2$ | 28,80 | 27,78 | 35,84 | 27,22 | 19,69 | 32,57 | 37,61 | 44,66 |
| $K_2O$ | 30,37 | 13,60 | 10,09 | 12,82 | 13,03 | 11,67 | 12,68 | 6,02 |
| $Na_2O$ | 1,29 | 29,08 | 12,33 | 18,13 | 24,65 | 14,38 | 9,35 | 2,99 |
| $CaO$ | 19,70 | 10,20 | 15,17 | 7,55 | 10,33 | 19,55 | 19,88 | 24,05 |
| $MgO$ | 2,77 | 1,57 | 1,28 | 1,22 | 1,86 | 3,54 | 3,45 | 4,78 |
| $Fe_2O_5$ | 3,01 | 0,50 | 0,61 | 0,90 | 0,95 | 1,21 | 1,19 | 1,78 |
| $P_2O_5$ | 7,77 | 13,56 | 20,26 | 16,05 | 14,79 | 9,91 | 11,04 | 12,10 |
| $SO_3$ | 3,92 | 2,26 | 1,63 | 0,96 | 6,73 | 2,30 | 2,74 | 2,80 |
| Cl | 3,34 | 2,24 | 4,07 | 19,93 | 11,02 | 5,44 | 4,53 | 0,98 |

Dies ergiebt auf Trockensubstanz berechnet:

| | Heu | I. u. II. Magen | Buch | Labmagen | Dünndarm | Blinddarm | Grimmdarm | Mastdarm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. |
| $SiO_2$ | 2,258 | 3,217 | 4,111 | 3,351 | 2,871 | 5,312 | 5,363 | 5,448 |
| $K_2O$ | 2,381 | 1,574 | 1,157 | 1,578 | 1,900 | 1,903 | 1,808 | 0,734 |
| $Na_2O$ | 0,101 | 3,367 | 1,414 | 2,232 | 3,594 | 2,345 | 1,333 | 0,365 |
| $CaO$ | 1,544 | 1,181 | 1,740 | 0,929 | 1,506 | 3,189 | 2,635 | 2,934 |
| $MgO$ | 0,217 | 0,182 | 0,147 | 0,150 | 0,271 | 0,577 | 0,492 | 0,583 |
| $Fe_2O_3$ | 0,236 | 0,058 | 0,070 | 0,111 | 0,138 | 0,197 | 0,170 | 0,217 |
| $P_2O_5$ | 0,609 | 1,570 | 2,324 | 1,975 | 2,156 | 1,616 | 1,574 | 1,476 |
| $SO_3$ | 0,307 | 0,262 | 0,187 | 0,118 | 0,981 | 0,375 | 0,391 | 0,342 |
| Cl | 0,261 | 0,259 | 0,467 | 2,453 | 1,607 | 0,887 | 0,646 | 0,119 |

Wir wollen nun die Veränderungen verfolgen, welche das verabreichte Futter in den verschiedenen Theilen des Verdauungskanales erlitten hat, und beginnen mit der Resorption und Secretion im 1., 2. und 3. Magen.

## I. Pansen, Haube und Buch.

| | I. u. II. Magen absol. Mengen an den einzeln. Bestandthln. | Im Futter kommen auf 1 Thl Kiesels. Grm. | Also auf 29,700 Grm. $SiO_2$ Grm. | + (secernirt) — (verdaut) Grm. | In p. c. |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 29,700 | 1,0000 | 29,700 | — | — |
| $K_2O$ | 14,531 | 1,0544 | 31,316 | — 16,785 | — 53,59 |
| $Na_2O$ | 31,084 | 0,0447 | 1,327 | + 29,757 | +2242,42 |
| $CaO$ | 10,903 | 0,6838 | 20,309 | — 9,406 | — 46,31 |
| $MgO$ | 1,680 | 0,0961 | 2,854 | — 1,174 | — 41,13 |
| $Fe_2O_3$ | 0,535 | 0,1045 | 3,104 | — 2,569 | — 82,76 |
| $P_2O_5$ | 14,494 | 0,2697 | 8,010 | + 6,484 | + 80,95 |
| $SO_3$ | 2,419 | 0,1359 | 4,036 | — 1,617 | — 40,06 |
| Cl | 2,391 | 0,1156 | 3,433 | — 1,042 | — 30,35 |
| Gesammtasche | 106,91 | 3,472 | 103,12 | + 3,79 | + 3,67 |
| Rohfaser | 336,41 | 12,334 | 366,32 | — 29,91 | — 8,16 |
| N-fr. Subst. + Fett | 300,41 | 21,506 | 638,85 | — 338,44 | — 52,97 |
| N-haltige Organ. Subst. | 179,47 | 6,975 | 207,01 | — 27,54 | — 13,30 |
| | 816,29 | 40,815 | 1212,06 | — 395,77 | — 32,65 |
| Trockensubstanz | 923,20 | 44,287 | 1315,41 | — 392,21 | — 29,82 |
| Wasser | 8344,80 | 84,14 | 2498,96 | +5845,84 | — |

Es ist leicht ersichtlich, auf welche Weise die einzelnen Columnen dieser Tabelle erhalten worden sind.

Der erste und zweite Magen enthält 923,20 Grm. Trockensubstanz; durch Multiplication dieser Zahl mit der procentischen Zusammensetzung des Inhaltes sind die Zahlen der ersten Columne erhalten worden. Die zweite Columne enthält diejenigen Mengen von Kalk, Natron etc., die auf 1 Theil Kieselsäure im Futter kommen. Da im Pansen- und Haubeninhalte 29,700 Grm. Kieselsäure enthalten sind und Vf. von der Annahme ausgeht, dass Kieselsäure nicht verdaut worden ist, so muss dem Pansen- und Haubeninhalte eine Futtermenge entsprechen, die 29,700 Grm. Kieselsäure enthält u. uns die dritte Columne vorführt. Der Vergleich dieser dritten mit der ersten

Columne ergiebt dann die Grösse der Resorption an den einzelnen Nahrungsbestandtheilen.

Es zeigt in dieser Hinsicht die vierte und fünfte Columne der vorstehenden Tabelle, dass das Eisen am stärksten verdaut worden ist, dann in ziemlich gleicher Menge Kali, Kalk, Magnesia und Schwefelsäure, während Natron und Phosphors. eine Vermehrung erfahren haben und zwar das Natron um die 22 fache im Futter enthaltene Menge, in Folge dessen hat, trotz der Resorption der übrigen Mineralbestandtheile, die Gesammtaschenmenge sich noch um ein Geringes vermehrt. Es hat ferner eine geringe Verdauung der Rohfaser und des Proteïns stattgefunden, während die stickstofffreien Extractstoffe zur Hälfte verdaut sind.

Für das Buch ergiebt sich im Vergleiche mit dem Futter Folgendes:

| | Inhalt des Buches Grm. | Entsprechend Futter Grm. | + secernirt — verdaut Grm. | in p. c. |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 2,707 | 2,707 | | |
| $K_2O$ | 0,762 | 2,854 | — 2,092 | — 73,30 |
| $Na_2O$ | 0,931 | 0,121 | + 0,810 | +669,42 |
| CaO | 1,146 | 1,851 | — 0,705 | — 38,09 |
| MgO | 0,097 | 0,260 | — 0,163 | — 62,69 |
| $Fe_2O_3$ | 0,046 | 0,283 | — 0,237 | — 83,74 |
| $P_2O_5$ | 1,530 | 0,730 | + 0,800 | +109,59 |
| $SO_3$ | 0,123 | 0,367 | — 0,244 | — 66,48 |
| Cl | 0,307 | 0,313 | — 0,006 | — 1,91 |
| Gesammtasche | 7,55 | 9,39 | — 1,84 | — 19,59 |
| Rohfaser | 20,07 | 33,38 | —13,31 | — 39,87 |
| N-fr. Subst. + Fett | 24,77 | 58,23 | —33,46 | — 57,46 |
| N-haltige Subst. | 13,46 | 18,86 | — 5,40 | — 28,63 |
| Organische Subst. | 58,30 | 110,47 | —52,17 | — 47,22 |
| Trockensubstanz | 65,85 | 119,89 | —54,04 | — 45,07 |
| Wasser | 316,88 | 227,76 | +89,12 | |

Die grössere oder geringere Resorption der einzelnen Nahrungsbestandtheile ist aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich; im Uebrigen wird ein Vergleich der Zusammensetzung der Contenta des I. und II. Magens einerseits und des Buches andererseits mit der des verabreichten Futters nur unzureichende Resultate liefern, da man keineswegs berechtigt ist, anzunehmen, dass die ganze aufgenommene Futtermasse zunächst in den I. und II. Magen, dann in den III. und endlich in den IV. Magen gelangt, sondern es werden vielmehr die flüssigeren und leichter löslichen Massen direct in den III. u. IV. Magen übergehen; so ist es nach Colin (Weiss: Physiologie der Haussäugethiere. 1869. S. 87) wahrscheinlich, dass sowohl beim ersten wie bei dem zweiten Kauen das Futter, wenn auch zum kleineren Theile, direct in den III. Magen gelangt; ähnlich sprechen sich auch andere Beobachter aus. Es wird demnach eine Theilung der Futtermasse in der Art eintreten, dass die gröberen Rohfaserreicheren Theile in die beiden ersten Magen gelangen, während der feinere aus den zarteren leichter verdaulichen Massen bestehende Theil direct in den III. Magen übergeht. Man wird daher auch zu richtigeren Resultaten gelangen, wenn man den Inhalt der drei ersten Magen zusammenfasst und nun diesen einerseits mit dem Futter, andererseits mit dem Inhalt des Labmagens vergleicht.

Während ferner die zur Resorption gelangten Bestandtheile der Nahrung in ihrer Grösse abhängig sein werden von der im Futter enthaltenen Menge, wird man ein Gleiches für die durch Secretion in die Verdauungsmasse gelangten Substanzen

nicht annehmen dürfen; ihre Menge wird wahrscheinlich völlig unabhängig sein von den einzelnen Bestandtheilen des Futters und wird nahezu bei Thieren derselben Art, abgesehen vielleicht von dem Einflusse des Alters und der Grösse, eine gleiche sein. Aus diesem Grunde wird man wohl die zur Aufsaugung gelangten Bestandtheile der Nahrung mit dem im Futter enthaltenen vergleichen und procentisch ausdrücken können; bei den aus dem Blute secernirten Stoffen wird man dagegen die absoluten Mengen zu betrachten haben, die binnen 24 Stunden ausgeschieden werden.

Hammel I hatte nun seine Futterration vollkommen aufgefressen, während Hammel II im Laufe der 10 Tage 180,0 Grm. Reste gelassen hatte, auf einen Tag kommen somit 18,0 Grm.; beide Thiere zusammen haben also pro Tag 1000,0 Grm. + 982,0 Grm. = 1982 Grm. lufttrockene Substanz* zu sich genommen mit einem Trockensubstanzgehalt von 86,68 p. c. = 1718,00 Grm. wasserfreie Substanz. Ausserdem hatten die Thiere pro Tag 3000 Grm. destillirtes Wasser gesoffen; in dem aufgenommenen Futter waren 264,0 Grm. Wasser enthalten; die ganze Wasseraufnahme in 24 Stunden beläuft sich also auf 3264,0 Grm.

Mit Berücksichtigung dieser Verhältnisse erhält man nun für die Veränderung des Futters binnen 24 Stunden in Pansen, Haube und Buch folgendes Ergebniss:

| | Absol. Mengen an d. einzelnen Bestandtheilen im 1., 2. und 3. Magen Grm. | In dem in 24 Std. aufgenommenen Futter sind enthalten Grm. | Dies entspricht der 1,2fachen Menge des Inhaltes der drei ersten Magen Grm. | Binnen 24 Std. sind resorbirt oder secernirt worden Grm. | in p. c. des Futters |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 32,407 | 38,792 | 38,792 | | |
| $K_2O$ | 15,293 | 40,906 | 18,306 | — 22,600 | — 55,24 |
| $Na_2O$ | 32,015 | 1,375 | 38,323 | + 36,588 | +2110,98 |
| $CaO$ | 12,049 | 26,526 | 14,423 | — 12,103 | — 45,63 |
| $MgO$ | 1,777 | 3,728 | 2,126 | — 1,602 | — 42,93 |
| $Fe_2O_3$ | 0,581 | 4,054 | 0,694 | — 3,360 | — 82,85 |
| $P_2O_5$ | 16,024 | 10,463 | 19,179 | + 8,716 | + 83,03 |
| $SO_3$ | 2,542 | 5,274 | 3,041 | — 2,233 | — 42,27 |
| Cl | 2,698 | 4,484 | 3,227 | — 1,257 | — 27,97 |
| Ges.-Asche | 114,460 | 134,69 | 137,01 | + 2,32 | + 1,73 |
| Rohfaser | 356,48 | 478,46 | 426,71 | — 51,75 | — 10,81 |
| N-fr. Extractst. | 325,18 | 834,26 | 389,24 | — 445,02 | — 53,35 |
| N-halt. Subst. | 192,93 | 270,58 | 230,93 | — 39,65 | — 14,58 |
| Organ. Subst. | 874,59 | 1583,31 | 1046,88 | — 536,43 | — 33,87 |
| Trockensubst. | 989,05 | 1718,00 | 1183,89 | — 534,11 | — 31,09 |
| Wasser | 8661,68 | 3264,00 | 10368,23 | +7104,23 | |

Es sind aus dem Blute in die Verdauungsmasse übergegangen:

36,588 Grm. Natron
8,716 „ Phosphorsäure
7104,23 „ Wasser.

Nach Colin (Weiss: a. a. O. S. 82) und anderen Beobachtern enthält weder die Schleimhaut des I. u. II., noch die des III. Magens Secretionsorgane; es können daher in diesen 3 Magen auch keine Flüssigkeiten abgesondert werden; das Plus an

*Wegen der geringen Menge von Futterresten ist für dieselben eine mit dem verzehrten Futter gleiche Zusammensetzung angenommen worden.

Natron, Phosphorsäure und Wasser muss von den Speicheldrüsen herrühren. Die angeführten Zahlen ergeben, dass von den beiden Hammeln binnen 24 Stunden wenigstens 14 Pfd. Speichel abgesondert worden sind; man wird aber diese Zahlen noch höher ansetzen können, da sicherlich bereits ein Theil des Wassers mit den verschwundenen Salzen durch Resorption in das Blut übergegangen ist.

Wilckens (Unters. über den Magen der wiederkauenden Hausthiere 1872. S. 35) berechnet die tägliche Absonderung von Mundflüssigkeit beim Schafe auf 4,8 Liter; dies würde für 2 Thiere ungefähr 19 Pfd. sein; es wären demnach 5 Pfund durch Resorption in das Blut übergegangen. Nimmt man an, es wären 20 Pfd. od. 10000 Grm. Speichel secernirt worden, so würden in 1000 Thln. Speichel mindestens 3,65 Thle. Natron und 0,87 Thle. Phosphorsäure enthalten sein; das nicht an Phosphorsäure gebundene Natron scheint, zum grösseren Theile wenigstens, an Kohlens. gebunden zu sein, da der alkalisch reagirende Panseninhalt bei Zusatz von Salzsäure aufbraust; enthält der Speichel überhaupt Kali, Kalk und Chlor, so können die Mengen daran nur unbedeutend sein, da die Resorption die Secretion bedeutend überwiegt. Es wäre hiernach also der Speichel besonders reich an Phosphorsäure u. Natron, während nach den vorliegenden älteren Analysen derselbe vorzugsweise reich an Chloralkalien sein soll. So fand Lassaigne (Weiss: a. a. O. S. 47) in dem Secrete der Ohrspeicheldrüse eines Widders in 1000 Thln. 3 Thle. kohlensaure Alkalien, 6 Thle. Chloralkalien und nur 1 Thl. phosphors. Alkalien nebst Spuren von phosphorsaurem Kalk.

In Bezug auf die Resorption in den ersten drei Magen erhält man also folgendes Resultat: Die stickstofffreien Extractstoffe + Fett sind zur Hälfte, Rohfaser und Proteïnsubstanzen zu 11, resp. 14 p. c. resorbirt. Die Mineralsubstanzen sind ebenfalls zum Theil in sehr bedeutender Menge in das Blut übergegangen; besonders gilt dies für Kali, Kalk, Magnesia, Eisen und Schwefelsäure, während Natron u. Phosphorsäure eine Vermehrung erfahren haben.

Pansen, Haube und Buch enthalten zusammen 32,407 Grm. Kieselsäure; in der binnen 24 Stunden aufgenommenen Futtermenge sind aber 38,792 Grm. Kieselsäure enthalten; hiernach berechnet sich der Aufenthalt des Futters in den drei ersten Magen auf ungefähr 20 Stunden*.

Von älteren Arbeiten, die in der Absicht unternommen wurden, den Verdauungsprocess bei Pflanzenfressern zu studiren, sind dem Vf. nur zwei bekannt. Die erstere sehr ausführliche Arbeit ist von Tiedemann u. Gmelin (Die Verdauung nach Versuchen, Heidelb. u. Leipzig 1826) ausgeführt; datirt aber schon aus dem J. 1826. So weit genannte Arbeit den Verdauungsprocess im Magen des Wiederkäuers anbetrifft, schliessen diese Forscher, dass die Wirkung des I. und II. Magens auf den Verdauungsprocess in der Erweichung des harten Futters durch die abgesonderte u. demselben beigemischte alkalische Flüssigkeit besteht, wobei die Nahrungsmittel eine Zersetzung zu erleiden scheinen, die mit Entwickelung von Ammoniak verbunden ist, hervorgerufen durch Einwirkung des kohlensauren Natrons des Speichels auf die stickstoffhaltigen organischen Materien.

Der Antheil des Buches an der Verdauung scheint nach ihnen darin zu bestehen, dass der flüssige Theil der durch das zweite Kauen fein zertheilten und abermals mit Speichel vermischten Nahrungsmittel durch den Druck zwischen den zahlreichen Blättern dieses Magens ausgepresst u. in den Labmagen getrieben wird. Ausserdem können auch vielleicht die in der alkalischen Flüssigkeit der beiden ersten Magen gelösten Theile der Nahrungsmittel hier aufgesaugt werden (Forts. folgt.)

*Selbstverständlich gilt dies nur für das Futter im Ganzen; dass einzelne Theile desselben länger im Verdauungskanale zurückgehalten werden können, ist ja bekannt; vergl. Stohmann. Biolog. Studien, Hft. 1. S. 41.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

mar. 6

No. 4. **Chemisches Central-Blatt.** 27. Januar 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Resorption u. Secretion der Nahrungsbestandtheile im Verdauungskanale des Schafes, von EUGEN WILDT. (Schluss folgt.) — Kleine Mittheilungen.

# Wochenbericht.

## 1. Allgemeines und Physikalisches.

**H. Kaemmerer,** Ueber einen compendiösen *Gasentwickelungsapparat.* Der Apparat besteht nach Art des Debray'schen aus zwei am Boden tubulirten Flaschen. Vf. vermeidet die hiermit verbundenen Uebelstände in folgender Weise. Die unteren Tubuli sind so eng ausgezogen, wie die der Bunsen'schen Waschflaschen, und mit zwei Wulsten versehen, so dass man einen starkwandigen Gasschlauch bequem darüber schieben und denselben noch mit einem Drahte festbinden kann. Das für die Säure bestimmte Gefäss kann an der Säule eines Stativs höher und niederer geschraubt werden. Der Boden des Stativs besteht aus einer eisernen Platte mit Rand, auf welcher die Gasentwickelungsflasche selbst, sowie vier damit dauernd verbundene Waschflaschen stehen. Auch ist das Ganze leicht transportabel. Die Gasentwickelungsflasche enthält zunächst am Boden eine 4 Cmtr. hohe Schicht von Porcellanscherben und ist dann mit der zur Gasentwickelung nöthigen Substanz, z. B. mit Zinkgranalien, gefüllt. In ihre Oeffnung passt luftdicht ein Kautschukstopfen, durch welchen eine oberhalb desselben zu einer Kugel erweiterte Gasableitungsröhre steckt. Die Kugel ist mit Baumwolle ausgestopft und mittels eines Glashahnes mit den Waschflaschen verbunden, und diese vier Waschflaschen enthalten für Wasserstoff Natronlauge, Kupferlösung, Silbernitrat und conc. Schwefelsäure; für Schwefelwasserstoff besteht die Reinigungsvorrichtung aus einer Flasche mit Wasser und zwei Chlorcalciumthürmen, und für Kohlensäure aus einem Thurme mit Marmorstücken, einer Flasche mit Wasser, zwei Flaschen mit Schwefelsäure und Bimssteinstücken, deren Ausscheidung sehr leicht bewerkstelligt werden kann, falls das Gas nicht trocken sein muss. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1724.)

**H. Kaemmerer,** Ueber einen Ersatz der *Wasserbäder.* Die vortreffliche Einrichtung der Bunsen'schen Gaslampen, welche die feinste Regulirung der Temperatur gestatten, lassen auch die Wasserbäder mit ihren mannigfachen Uebelständen, der lästigen Dampfentwickelung etc. zum Gebrauche bei der quantitativen Analyse, zu grösseren Abdampfungen, zum Erwärmen in Kolben und Bechergläsern, gänzlich überflüssig erscheinen, wenn man sich eines Trägers für diese Zwecke bedient, der folgendermaassen eingerichtet ist. Auf den Brenner der Lampe setzt man einen Ring, der drei aus Eisendrath gebogene Arme trägt, welche ihrerseits wiederum eine kreisförmige Platte zu halten bestimmt sind, so dass diese etwa 30 Mmtr. über der Oeffnung des Brenners zu stehen kommt. Auf diese Platte werden die zu erwärmenden und zu trocknenden Gegenstände gesetzt. (Ber. Chem. Ges. 7. 1727.)

**Glinsky,** Ueber einen verbesserten *Apparat für die fractionirte Destillation.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 1650.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Em. Schöne,** Ueber das *atmosphärische Wasserstoffsuperoxyd.* (Ber. Ch. Ges. **7.** 1693.)

**L. F. Nilson,** Ueber Verarbeitung von *Selenschlamm.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 1719.)

**Fr. Gramp,** Ueber *Affinitätsverhältnisse der Halogenmetallverbindungen:* Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid, Quecksilberchlorür, Goldchlorid, Platinchlorid und deren Zersetzung durch Jod. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1721.)

**H. v. d. Planitz,** Einwirkung von *Salzsäure auf Blei-Antimon-Legirungen.* Vf. hat sich solche Legirungen mit steigendem Antimongehalte dargestellt und dieselben, sowie auch reines Blei in feinen rechtwinkeligen Platten der Einwirkung conc. Salzsäure ausgesetzt. Der Angriff unter Wasserstoffentwickelung erfolgte um so rascher, je grösser der Antimongehalt der Legirung war. Die antimonreichsten Legirungen zeigten überdies noch eine besondere Eigenthümlichkeit. Nach mehrwöchentlicher Einwirkung spalteten sich nämlich zuerst prismatische Stücke ab und nach noch längerer Zeit spaltete auch die noch übrig bleibende Platte. Dabei zeigte sich Chlorblei in Krystallen durch die ganze Masse hindurch. Das Antimon begünstigt also hiernach sowohl die Bildung von Chlorblei (jedenfalls durch seine Verwandtschaft zum Wasserstoffe der Salzsäure) und veranlasst dadurch auch wohl die Spaltung der Platte. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1664.)

**K. Heumann,** Prioritätsreclamation, die Einwirkung von *Silbernitrat auf Kupfersulphür* betr. Vf. bemerkt, dass er schon früher als Schneider (C.-Bl. 1874. 722) über diesen Gegenstand berichtet habe und zwar Ann. Chem. Pharm. **173.** 30; vergl. auch C.-Bl. 1874. 530. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1679.)

## 4. Organische Chemie.

**F. Flawitzky,** Ueber die Darstellung des *Pseudopropylalkohols.* Vf. schlägt vor, Jodisopropyl mittels Wasser und Bleihydroxyd zu zerlegen. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1650.)

**E. Wagner** und **A. Saytzeff,** Ueber die *Synthese des Diäthylcarbinols*, $(C_2H_5)_2CH.HO$, eines neuen Isomeren des Amylalkohols. Diese Verbindung wurde erhalten durch Einwirken von Zink und Jodäthyl auf den Aethyläther der Ameisensäure; sie siedet bei 116–117° und giebt bei der Oxydation Diäthylketon, $(C_2H_5)_2CO$, und dann Essig- und Propions Letztere Reaction ist bestimmend für die Structur des Alkohols. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1650.)

**Kanonnikow** und **A. Saytzeff,** Ueber eine *neue Synthese des secundären Butylalkohols.* $(CH_3)(C_2H_5)CH.HO$. Diese Versuche wurden unternommen, um die Ansicht des einen der Vff. über die gegenseitige Wirkung zwischen organischen Zinkverbindungen u. den Aethern der Ameisensäure zu bestätigen. Das Methyläthylcarbinol wurde erhalten bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Jodmethyl, Jodäthyl und Ameisensäureäther. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1650.)

**Berthelot,** Ueber die *Darstellung krystallisirter Ameisensäure.* Um Ameisensäurehydrat, $C_2H_2O_4$, darzustellen, verfährt man meist so, dass man ameisens. Blei durch trocknen Schwefelwasserstoff zersetzt, während man das Salz in einer langen Röhre durch Kohlen erwärmt. Die so erhaltene Säure ist immer mit einem schwefelhaltigen Producte vereinigt, wodurch sie einen eigenthümlichen Geruch erhält. Es gelingt kaum, dasselbe durch wiederholte Rectificationen zu entfernen. Als Vf. eine grosse Menge reiner Ameisensäure darstellte, erhielt er durch Anwendung eines sehr einfachen Kunstgriffes ein vollkommen reines Product. Es genügt nämlich, das Bleisalz vorher vollständig zu trocknen und die Zersetzung durch trocknen Schwefelwasserstoff im Oelbade bei einer Temperatur, die nicht über 130° geht, vorzunehmen. Durch nochmalige fractionirte Destillation reinigt man die Säure und bringt sie dann in einer Kältemischung zur Krystallisation. Die Krystalle schmelzen bei +8,6°, also weit höher als nach den bisherigen Angaben. (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **22.** 440.)

**Kanonnikow,** Ueber die Darstellung der *Chloranhydride fetter Säuren.* Vf. schlägt vor, Phosphoroxychlorid auf die Säuren einwirken zu lassen. Er hat auf diese Weise Chloracetyl und Chlorbutyryl erhalten. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1650.)

**Aug. Vogel,** Ueber den *Aschengehalt der Weinsäure und Traubensäure.* Bei einer Versuchsreihe über die Reactionsverschiedenheiten zwischen Weinsäure und Traubensäure hat Vf. gefunden, dass beide Säuren in ihrem quantitativen Aschengehalte wesentlich von einander abweichen. Von jeder der beiden Säuren wurden ausgebildete Krystalle im Platintiegel über der Gaslampe so lange erhitzt, bis in beiden Fällen eine weisse Asche zurückgeblieben. Schon auf den ersten Anblick ergab sich die von der Weinsäure herrührende Aschenmenge unverkennbar weit geringer, als die Aschenmenge der Traubensäure. Die zurückgebliebenen Aschenmengen zeigten durch wiederholte Einäscherungen u. Gewichtsbestimmungen 0,2 p. c. feuerfesten Rückstandes für die Traubensäure und 0,06 p. c. für die Weinsäure. Die Asche der Weinsäure reagirte schwach alkalisch, während die Asche der Traubensäure sich vollkommen neutral verhielt. Demnach ist der Aschengehalt der Traubensäure $3\frac{1}{2}$ Mal so gross als der Aschengehalt der Weinsäure. Beachtenswerth erscheint, dass der Aschengehalt der Wein- und Traubensäure früheren Untersuchungen zu Folge als ein weit grösserer angegeben wird. Nach einer Aschenbestimmung dieser beiden Säuren, welche vor einer langen Reihe von Jahren vom Vater des Vfs. herrührt, betrug der Aschengehalt der Weinsäure 0,6 p. c., der Aschengehalt der Traubensäure 1,5 p. c.

Man darf wohl annehmen, dass der heutzutage so wesentlich geringer gefundene Aschengehalt der beiden Säuren von dem Fortschritte in deren Fabrication herrühre, wodurch im Allgemeinen reinere, d. h. aschenfreiere Präparate erzielt werden. Indess ist auffallender Weise das quantitative Verhältniss der Asche beider Säuren, wie solche die frühere und die neuere Untersuchung ergeben, so ziemlich gleich geblieben. Auch der damalige Versuch hat den Aschengehalt der Traubensäure bedeutend grösser als den der Weinsäure erkennen lassen. Der Aschengehalt der Traubensäure ist früher 3,2 Mal grösser als der der Weinsäure, zur Zeit 3,33 Mal grösser gefunden worden. Ob die Verschiedenheit in dem Aschengehalte der beiden Säuren mit ihrer Natur zusammenhänge und daher charakteristisch für sie sein dürfte, mag vorläufig unentschieden bleiben. (N. Rep. Pharm. **23**. 728.)

**H. Grabowsky**, Ueber die Eigenschaften der *normalen Sulphobuttersäure* und ihrer Salze. Die normale Säure $C_4H_9(HSO_3)$ wurde durch Oxydation des normalen Butylmerkaptans, $(C_4H_9.HS)$, mittels Salpetersäure erhalten und stellt eine nicht krystallisirende Flüssigkeit dar. Ferner hat Vf. normales Schwefelbutyl, $(C_4H_9)_2S$, mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. behandelt. Er erhielt das Oxyd dieser Verbindung, $(C_4H_9)_2SO$, welches in Nadeln krystallisirt, die bei 32° schmelzen. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Schwefelbutyl in normales Butylsulphon, $(C_4H_9)_2SO_2$, das in bei 43,5° schmelzenden Blättchen krystallisirt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1650.)

**L. Henry**, *Propylenmonochlorhydrin*, ein Additionsproduct von Propylen und unterchloriger Säure. Das Chlorhydrin besitzt nach dem Vf. die Formel $CH_3—CHCl—CH_2.OH$ und nicht $CH_3—CH.OH—CH_2Cl$, wie Markownikoff behauptet hat. Durch Oxydation mit Salpetersäure verwandelt sich das Propylenchlorhydrin in Chlorpropionsäure, $CH_3—CHCl$ $CO.OH$, und das früher von Markownikoff beim Oxydiren durch Chromsäure erhaltene Product kann folglich nicht Monochloraceton, $CH_3—CO—CH_2Cl$, gewesen sein, sondern gechlorter Propionaldehyd, $CH_3—CHCl—CHO$. Das Propylen verhält sich daher gegen unterchlorige Säure wie die Allylverbindungen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1649; C. r. **79**. 1203. 1258.)

**Schiff**, Erklärung der wichtigsten *Reactionen der normalen Nitrile*. (Ber. Chem. Ges. 7. 1642.)

**M. Nencki**, Ueber die *Guanidinderivate. Formoguanamin*. Aehnlich wie das Guanamin (C.-Bl. 1874. 420) u. durch eine ebenso glatte Reaction entsteht beim trockenen Erhitzen des ameisensauren Guanidins eine neue Base, die Vf. Formoguanamin nennt. Dasselbe krystallisirt in weissen rhombischen Nadeln, hat die Zusammensetzung $C_3H_5N_5$ und ist in seinen Eigenschaften dem Guanamin ziemlich ähnlich. Es reagirt schwach alkalisch, ist leicht löslich in heissem Wasser und nur wenig in Alkohol und bildet mit Säuren in Wasser leicht lösliche, krystallisirende Salze. Trocken im Reagensröhrchen erhitzt, schmilzt es und sublimirt, jedoch unter theilweiser Verkohlung. Im capillaren Röhrchen im Schwefelsäurebade erhitzt, schmilzt es bei 350° noch nicht. Das Guanamin aus dem essigsauren Guanidin schmilzt bei 265° C. (unc.). Das salpetersaure Salz krystallisirt in rhombischen Nadeln und Prismen; das salzsaure krystallisirt wasserfrei in rhombischen Blättchen und bildet ein in schönen rhombischen zu Drusen vereinigten Säulen krystallisirendes Chloroplatinat — Chloressigsaures Guanidin wird beim trockenen Erhitzen auf 170° unter starker Verkohlung zersetzt. Als man nach halbstündigem Erhitzen die kalte Schmelze mit Alkohol auszog, fand sich darin unverändertes chloressigsaures Guanidin vor, aber nicht, wie Vf. erwartet hatte, ein Glykolylguanamin. — Oxals. und kohlens. Guanidin gaben beim Erhitzen unter Ammoniakentwickelung amorphe Condensationsproducte. — Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf reines Guanidin erhielt man *Guanidodikohlensäureäther*. Dieser ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, auch in verdünntem Weingeist, namentlich in der Wärme ziemlich löslich. In capillaren Röhrchen schmilzt er bei 162° (unc.). Von verdünnter Schwefel- und Salzsäure wird er zersetzt und giebt mit Ammoniak behandelt neben Urethan eine neue Base, *Guanolin*, $C_9N_6H_{18}O_4$. Letzteres krystallisirt aus wässerigen oder weingeistigen Lösungen in blätterigen Krystallen des rhombischen Systems, welche 1 Mol. Wasser enthalten, ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, sehr wenig löslich in Aether. Das wasserhaltige Guanolin schmilzt in capillaren Röhrchen genau bei 100°, die wasserfreie Base zwischen 114 und 115°. Das salpetersaure Guanolin krystallisirt in rhombischen Säulen; ebenso das schwefelsaure Salz. — Hieran knüpft Vf. Betrachtungen über die Entstehung und die Constitution dieser Verbindungen. (Ber. Ch. Ges. **7**. 1584.)

**A. Ladenburg**, Zur *Constitution des Benzols*. Vf. hat schon früher versucht, Angaben, welche gegen die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome im Benzol gemacht worden waren, zu widerlegen (z. B. durch den Beweis der Nichtexistenz eines zweiten Pentachlorbenzols). Er kommt jetzt abermals auf diesen Gegenstand zurück und gründet seinen Beweis für die Gleichwerthigkeit der betreffenden Wasserstoffatome auf folgende vier Punkte: 1. Die Carboxylgruppe in der Benzoësäure vertritt dasselbe Wasserstoffatom a wie das Hydroxyl im Phenol. 2. In den 3 Oxybenzoësäuren stehen die OH-Gruppen in drei von a und untereinander verschiedenen Wasserstoffatomen b, c und d des Benzols. 3. Die aus den Oxybenzoësäuren gewonnenen Phenole sind untereinander und mit dem gewöhnlichen

Phenol identisch, woraus die Gleichwerthigkeit der 4 Wasserstoffatome a, b, c und d folgt. 4. Die Gleichwerthigkeit der 2 Wasserstoffatome e und f mit den übrigen 4 ergiebt sich aus dem früher von dem Vf. bewiesenen Satze, dass im Benzol zu jedem Wasserstoffatome 2 Mal 2 andere symmetrisch liegen. Auf jeden dieser vier Punkte geht Vf. näher ein. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1684.)

**O. N. Witt,** Zur Kenntniss des 1,3 *Dichlorbenzols* und seiner Derivate: 1, 2, 4 Dichloranilin, Dichlornitranilin, Dichlornitrobenzol und Dichlorphenylendiamin. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1604.)

**Aug. Laubenheimer,** Ueber die Einwirkung von *alkoholischer Kalilauge auf Dichlornitrobenzol*. Erwärmt man Dichlornitrobenzol (nach den Angaben von Jungfleisch dargestellt) mit alkoholischer Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraunroth und es tritt eine lebhafte, jedoch nicht stürmische Reaction ein. Beim Erkalten des Productes scheidet sich eine dunkelgefärbte Masse aus, welche wesentlich aus *Tetrachloroxazobenzol*, $(C_6H_3Cl_2)_2N_2O$, besteht. Dasselbe löst sich in Chloroform, Benzol und Eisessig und krystallisirt aus letzterem in längeren Nadeln. In conc. Schwefelsäure löst es sich; die Lösung besitzt eine rothe Farbe. — Ausserdem entsteht noch *Dichloranilin* und Chlornitrophenol. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1600.)

**Jul. Grabowski,** Ueber *Dinaphtylmethan* und einige seiner Derivate. Dinaphtylmethan wird durch Einwirkung von Methylal auf Naphtalin, welches in Chloroform gelöst ist, unter Zusatz von conc. Schwefelsäure erhalten. In reinem Zustande ist es in Aether, Chloroform und Benzol sehr löslich. Aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung krystallisirt es nach dem Abkühlen in kurzen farblosen Prismen, die sich in ungefähr 15 Theilen siedendem und 120 Theilen kaltem Alkohol lösen. Je reiner der Kohlenwasserstoff ist, desto feiner sind die Prismen. Er schmilzt bei 109° und erstarrt langsam zu einer strahlig krystallinischen farblosen Masse. Er destillirt über 360° ohne Zersetzung und scheint eine ziemlich hohe Temperatur zu ertragen, da die bei der ersten Krystallisation sich zuerst absetzende ölige Masse bei dem Destilliren durch eine glühende, mit Bimstein gefüllte Röhre noch ziemlich viel von dem Dinaphtylmethan liefert. Die Zusammensetzung ist $C_{21}H_{16}$. Die Entstehung erklärt sich durch die Gleichung $CH_2(OCH_3)_2 + 2C_{10}H_8 - 2CH_3OH = CH_2(C_{10}H_7)_2$. Mit Pikrinsäure verbindet es sich zu einem Körper von der Formel $C_{21}H_{16} + 2C_6H_3OH(NO_2)_3$. — *Tetranitrodinaphtylmethan* wird durch Einwirkung von rauchender oder auch gewöhnlicher Salpetersäure auf Diphenylmethan erhalten. Dasselbe bildet fast farblose rhombische Blättchen, die sich im Lichte bald goldgelb färben. Es scheint sich zwischen 260—270° vollkommen zu zersetzen ohne zu schmelzen. Auf Platinblech erhitzt, verpufft es schwach. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Essig ist es fast unlöslich, Anilin löst es ziemlich leicht auf. — *Dibromdinaphtylmethan* erhält man durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf in Aether gelöstes Dinaphtylmethan. Es krystallisirt aus Alkohol-Benzol in farblosen, kurzen Nadeln, die sich in Warzen vereinigen, und schmilzt bei 193°. In Alkohol ist es ziemlich schwer, in Aether, Benzol und Chloroform viel leichter löslich. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1605.)

**J. Guareschi,** *Naphtalinverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 1643.)

**Stenhouse,** Ueber die Einwirkung von *Brom auf Protokatechusäure, Gallussäure und Tannin*. Während Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur von Brom im Ueberschusse auf Protokatechusäure blos das Monobromderivat der letzteren, $C_7H_5BrO_5$, ergiebt, bildet sich unter ähnlichen Umständen bei 100° unter Kohlensäureelimination Tetrabrompyrokatechin, $C_6H_2Br_4O_2$. Analog liefert Gallussäure bei gewöhnlicher Temperatur Dibromgallussäure, $C_6H_3Br_2O_5$, diese letztere gleichfalls unter Entwickelung von Kohlensäure. Durch Erhitzen von käuflichem Brom im Ueberschusse mit gewöhnlichem Tannin wird Brompyrogallol erhalten; die in den Materialien befindliche kleine Menge von Wasser genügt, das Tannin in Gallnssäure, auf die dann das Brom weiter einwirkt, zu verwandeln. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1653.)

**P. Golubeff,** Ueber die Einwirkung von *Jodäthyl auf azobenzoësaures Silber*. Hierbei bilden sich zwei Verbindungen. Die eine ist eine Säure, krystallisirt in fast weissen Nadeln und giebt gut krystallisirende Salze. Die Analyse lässt folgende Formeln annehmen: $C_{16}H_{16}N_2O_4$ u. $Ag_2C_{16}H_{16}N_2O_4$. Die Säure muss darnach folgende Zusammensetzung haben: $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_{14}H_8(C_2H_5)_2N_2O_4$. Der zweite Körper, der sich bei dieser Reaction bildet, krystallisirt in unregelmässigen Krystallen, die bei 74—76° schmelzen. Diese Verbindung unterscheidet sish von dem von Strecker erhaltenen Aether der Azobenzoësäure, die bei 90—92° schmilzt Beide Verbindungen geben, mit alkoholischer Kalilauge behandelt, eine und dieselbe Säure $C_{16}H_{14}N_2O_4$ oder $C_{14}H_9(C_2H_5)N_2O_4$. Dieser letzteren Formel entsprechen die Analysen der Baryt- und Silbersalze. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1651.)

**A. Sagumeni,** *Reduction des Benzoins*. Hierbei hat Vf. nicht die Bildung des Benzpinakons Goldenberg's (C.-Bl. 1874. 279) beobachten können. Die Verbindung, die Goldenberg für Benzpinakon ansieht, ist wahrscheinlich die von Limpricht u. Schwanert entdeckte Verbindung $C_{16}H_{26}O_2$, die auch Vf. bei der Reduction von Desoxybenzoin mittels Zink und Aetzkali erhielt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1651.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Müntz**, Ueber eine *zuckerhaltige Substanz in den Pilzen*. (C. r. **79**. 1182.)

**E. Reichardt**, Vorkommen von *Dextrin im Harne*. Bei Kranken, welche an Diabetes mellitus leiden, beobachtete Vf. wiederholt, dass nach Abnahme des Zuckers oder Verschwinden desselben die Trommer'sche Probe nach längerem Erwärmen des Harngemisches doch noch eintrat, analog dem Verhalten des Dextrins, d. h. es tritt dann allmählich eine Färbung der ursprünglich klaren, blauen Flüssigkeit in Grün auf, sodann gelbliche Reduction des Kupferoxydes, welche entweder bleibt oder allmählich in Dunkelbraun übergeht. Selten erscheint die intensiv rothe Abscheidung des Kupferoxyduls. Leicht erklärlich tritt die Reaction in sehr verschiedener Stärke auf. Nach Genuss von Carlsbader Mineralwasser fand Vf. einige Male in dem Urin von Diabetikern keinen Zucker, allein nach 5 Minuten langer weiterer Erwärmung der Fehling'schen Lösung die oben angegebene weitere Reaction, in anderen Fällen wiederum nach wenigen Secunden eintretend, während erst, nach Erhitzen selbst bis zum Sieden, keine Kupferreduction beobachtet wurde. In Folge dieser Wahrnehmung wurde Urin in etwas grösserer Menge folgender Behandlung unterworfen: Nach Eindunsten im Wasserbade bis zur Syrupdicke wurde Kali zugefügt und absoluter Alkohol, wodurch eine starke Trübung eintrat, welche sich, analog dem Zuckerkali, am Boden vereinte, so dass die überstehende Flüssigkeit leicht abgegossen werden konnte. Nach mehrmaligem Abwaschen mit absolutem Alkohol wurde der alkalihaltende Absatz mit Essigsäure angesäuert, wodurch er leicht in Lösung gelangte. Bei nochmaliger Fällung durch absoluten Alkohol fiel das Dextrin nieder, das essigsaure Kali, wie etwa vorhandener Zucker, gingen in Lösung über. Nach wiederholtem Waschen mit Alkohol wurde der unlösliche Rückstand getrocknet und ergab sich nach dem Zerreiben ein weisses, geschmackloses Pulver, welches nach dem Lösen in Wasser die Trommer'sche Probe sofort nicht ergab, nach längerer Zeit jedoch das oben erwähnte Verhalten zeigte. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, bildete sich sehr leicht Zucker, welcher dann durch das Verhalten gegen Kupferlösung charakterisirt wurde. Mit Jodwasser befeuchtet färbte sich die Substanz braunroth. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung des Kohlenhydrates. Zu weiteren Prüfungen mangelte das Material, es mag auch vorläufig genügen, auf dieses Vorkommen aufmerksam zu machen. Nahe liegt die Uebertragung auf das sogen. Glykogen, welches die meisten Merkmale ganz übereinstimmend mit dem Dextrin besitzt, vielleicht ist das hier beobachtete Vorkommen identisch mit Glykogen. Eben so nahe liegt der Schluss, dass bei Zurückgehen der Zuckerbildung zunächst das Dextrin oder Glykogen als Zwischenproduct von Stärke und Zucker auftrete und würde dann die Prüfung des Urins auch auf Dextrin ausgedehnt werden müssen. (Arch. Pharm. [3] **5**. 502.)

**J. Piccard**, Ueber *Protamin*, *Guanin* und *Sarkin*, als Bestandtheile des *Lachssperma*. Vf. hat die Untersuchungen von Miescher (C.-Bl. 1874. 313) über diesen Gegenstand fortgesetzt, und seine Resultate stimmen in allen Punkten mit denen des Genannten überein; nur in einem weichen sie etwas ab. Miescher giebt nämlich an, dass der Salzsäureauszug des gereinigten Lachssperma, nach der Fällung des Protamins mit Platinchlorid, keine andere Basis mehr enthalte, weil er auf die gewöhnlichen Mittel wie Phosphormolybdänsäure und Jodquecksilberkalium nicht reagirt. Er giebt ferner an, dass bei langsamer Verdunstung das salzsaure und salpetersaure Protamin in Krystallen des orthorhombischen Systems (oP, ∞P) erhalten werden könne; und endlich, dass ein Protaminsalz nach wiederholtem Eindampfen mit conc. Salzsäure einen festen, weissen Rückstand hinterlasse, welcher mit Salpetersäure und Natron die bekannte Xanthinreaction zeige, was auf eine Verwandtschaft des Protamins mit den Körpern dieser Gruppe hinweisen würde. Vf. hat nun gefunden, dass die angeblichen Krystalle von salzs. oder salpeters. Protamin lediglich aus Sarkin- und Guaninsalzen bestehen. Ferner, dass reines salzs. Protamin, mit Salzsäure eingedampft, einen zähen, hygroskopischen, amorphen Rückstand hinterlässt, welcher die Xanthinreaction nicht zeigt, und dass deshalb genannte Körper nicht als Derivate des Protamins anzusehen, sondern vielmehr im Lachssperma präexistirend enthalten sind. In Bezug auf das Protamin selbst bestätigt Vf. fast alle Angaben Miescher's. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1714).

**M. Jaffé**, Ueber einen *neuen Bestandtheil des Hundeharnes*. In dem Harne eines längere Zeit mit Nitrotoluol gefütterten Hundes fand Vf. auch noch einige Zeit nach Beendigung der Fütterungsversuche und nachdem das Thier wieder völlig zur Norm zurückgekehrt war, einen neuen stickstoffhaltigen Bestandtheil, der folgende Eigenschaften zeigte. Er krystallisirt bei langsamer Ausscheidung in farblosen dünnen Prismen, welche oft die Länge eines halben Zolles und darüber erreichen, bei schneller Ausscheidung in feinen Nadeln. Die Krystalle enthalten Wasser, welches bei 105° C. leicht entweicht; an der Luft sind sie wenig beständig. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. In absolutem Alkohol verlieren die Krystalle ihr Wasser, werden trübe und zerfallen. Bis nahe an ihren Schmelzpunkt können sie erhitzt werden, ohne erhebliche Zersetzung zu erleiden, bei 212° bis 213° schmelzen sie unter stürmischer Gasentwickelung zu

einem gelblichen Oele, welches beim Erkalten glasig erstarrt. Die Analysen führten zu der Formel $C_6H_6N_2O_2+2H_2O$. Die Verbindung hat einerseits die Eigenschaften einer Säure, sie röthet blaues Lackmuspapier, löst kohlens. Barium und bildet mit vielen Oxyden zum Theil krystallisirende Salze, deren Untersuchung aber noch zu keinem befriedigenden Resultate geführt hat. Andrerseits zeigt sie ausgesprochen basische Eigenschaften; sie geht mit Mineralsäuren gut krystallisirende Verbindungen ein, während sie sich mit den organischen Säuren, Essigsäure, Oxalsäure etc. nicht verbindet. Vf. hat das salzsaure, salpeters. und schwefels. Salz dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1669.)

**Cl. Picard**, Ueber den *Eisengehalt des Blutes*. Der Eisengehalt des Blutes schwankt nicht nur bei den verschiedenen Thierspecies, sondern auch bei den verschiedenen Individuen einer und derselben Species, je nach dem Alter und der sonstigen Körperbeschaffenheit. Vf. giebt folgende Zahlen. Bei 4 Hunden wurde gefunden in 100 C.-C. Blut: 0,041, 0,0565, 0,065 und 0,092 Grm. Eisen. Hieraus ergiebt sich, dass die Schwankungen bis über das Verhältniss 1:2 hinausgehen können. Ferner wurde zugleich die Sauerstoffmenge bestimmt, die sich aus verschiedenen, mit diesem Gase gesättigten Blutsorten im Vacuum abscheiden lässt, und es ergab sich dabei eine Proportionalität, so dass durchschnittlich die Gewichtsmengen Sauerstoff zu den Gewichtsmengen Eisen sich wie 1:2,3 verhalten. Was endlich das Blut verschiedener Thierspecies betrifft, giebt Vf. Folgendes an. In 100 C.-C. Blut sind enthalten: Hund 0,24, Ochse 0,15, Katze 0,34. (C. r. **79**. 1266.)

**M. Edwards** erinnert gelegentlich dieser Mittheilung daran, dass das Eisen im Blute namentlich nur in den rothen Blutkörperchen vorzukommen scheint und dass andererseits die respiratorische Capacität des Blutes von der Menge der rothen Blutkörperchen abhängt. (C. r. **79**. 1268.)

**M. Nencki**, Ueber die *Harnfarbstoffe aus der Indigogruppe* und über *die Pankreasverdauung*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1593.)

**C. Aeby**, Zur *Chemie der Knochen*. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 408.)

**M. Jaffé**, Ueber das Verhalten des *Nitrotoluols im thierischen Organismus*. Paranitrotoluol ist bei innerer Darreichung für Hunde fast ungiftig. Von eigentlichen Resorptionswirkungen, z. B. Functionsstörungen im Bereiche des Nervensystemes, wie sie das Nitrobenzol erzeugt, wurde niemals die leiseste Andeutung wahrgenommen, und auch die localen Störungen (Magenkatarrh und Icterus) verschwanden in kürzester Zeit, sobald die Fütterungsversuche aufhörten, weil das Paranitrotoluol grösstentheils zu unschädlichen Producten oxydirt wird. Zunächst liess sich Paranitrobenzoësäure mit Sicherheit nachweisen; ferner eine Verbindung von Paranitrohippursäure mit Harnstoff, $CON_2H_4,C_9H_8N_2O_5$. Letztere ist eine wirkliche salzartige Verbindung und der Harnstoff konnte aus derselben durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt etc. in freiem Zustande ausgeschieden werden. Auch gelang es dem Vf., dieselbe Verbindung direct aus Paranitrohippursäure und Harnstoff darzustellen. Dieselbe erscheint in Form glänzender krystallinischer Blättchen, welche bei 179—180° schmelzen.

Hieran schliesst Vf. einige Mittheilungen über die Paranitrohippursäure, sowie über deren Barium- und Silbersalz. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1673.)

**E. Jacquemin**, Toxikologische Untersuchungen über das *Cyankalium*, bei Gegenwart löslicher, nicht giftiger Cyanüre. (C. r. **79**. 1499.)

**J. Biret**, Untersuchungen über *pathologische Albumine*. (C. r. **79**. 1503.)

**R. Biltz**, Ueber *Arzneimittelprüfungen: Bromkalium*. (Arch. Pharm. [3] **5**. 491.)

## 7. Analytische Chemie.

**G. Krause**, Untersuchung der officinellen *Fructus Papaveris auf Morphin, Narcotin u. Mekonsäure*. (Arch. Pharm. [3] **5**. 507.)

**F. Schrage**, Beitrag zur *Erkennung der Chinaalkaloide*. Die Salze der Chinaalkaloide zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen Rhodankalium und zwar nach Stoddart erkennbar durch eine Loupe, wenn die Salze unter vorgeschriebenem Schwefelsäurezusatze gelöst mit Schwefelcyankaliumlösung in Berührung kommen. (Pharm. J. [2] **6**. 241; Archiv der Pharm. **174**. 143.) Auf Grund dieser Mittheilung hat Vf. eine erhebliche Reihe der Salze des Chinins, Cinchonins und Chinidins vergleichenden Prüfungen unterworfen. Alle untersuchten löslichen Chinasalze zeigen ein charakteristisches Verhalten gegen Rhodankalium und zwar sehr viel charakteristischer, als die Mittheilung Stoddarts angiebt. Vorbedingung dieses Verhaltens ist indessen eine sehr wesentliche Abweichung von dem Stoddart'schen Verfahren. Alle zur Prüfung gelangenden Chinaalkaloidlösungen werden ohne Zusatz von freier Säure dargestellt u. zwar als bei der zur Zeit des Versuches herrschenden Temperatur gesättigte Salzlösungen, schwerlösliche bei einer die herrschende Temperatur um etwa 10° übersteigenden Wärme. Eine Lösung, dargestellt bei einer niedrigeren Temperatur als die herrschende, wird die Reactionen schwach oder gar nicht zeigen. Es ist ferner nöthig, dass die Rhodankaliumlösung sehr concentrirt (passend gleiche Theile) ist u. dass bei sehr schwerlöslichen Salzen, z. B. neutralem schwefelsauren Chinin, statt eines

Tropfens conc. Lösung ein Körnchen Rhodankalium verwendet wird. Bringt man unter Beobachtung dieser Cautelen einen Tropfen filtrirter Lösung eines Chinaalkaloidsalzes auf einen Glasstreifen (Objectträger), daneben einen Tropfen Rhodankaliumlösung, oder wirft bei schwerlöslichen ein Körnchen Rhodankalium in diesen Tropfen Salzlösung, überdeckt dann mit einem dünnen Deckgläschen dergestalt, dass beide nebeneinander liegenden Tropfen zusammenfliessen und lässt nun das Ganze etwa 30 Minuten lang möglichst ruhig stehen, so zeigt sich dem blossen Auge an der Berührungsfläche beider Stoffe eine weisse Trübung, welche bei 110facher Vergrösserung folgende Erscheinungen erkennen lässt:

1. *Chininsalze*: Krystalle, dünnen Spiessen gleich, um einen Punkt strahlenförmig geordnet, d. h. Sterne bildend. Die Zahl der Strahlen ist ungleich, sie stehen bald dichter zusammengedrängt, bald entfernter von einander, sie sind an Länge unter sich ziemlich gleich (z. B. Chininum sulfuricum neutrale) oder ungleich lang (Chininum sulfuricum mit Säurezusatz, Chininum valerianicum und aceticum). Die so gebildeten Sterne liegen isolirt, oder in kleinen Gruppen zwischen amorphen oder halbamorphen Massen.

2. *Cinchoninsalze* geben auf den ersten Blick sofort ein anderes Bild: Etwas derbere Strahlen, nicht Sterne bildend, sondern fächerartig von einem Punkte ausgehend. Die fächerähnlichen Gebilde sind aber nicht, wie bei den Chinasalzen, isolirt, sondern stets gruppenartig durch längere Strahlen verbunden. Oft sind die fächerartigen Anhäufungen um eine verlängerte Achse so vertheilt, dass das Bild einem Equisetum gleicht, schliesslich zeigt sich gewöhnlich das Gesammtbild einer Grasfläche oder einzelner grasartiger Gewächse, nicht selten in ausserordentlicher Schönheit.

3. *Chinidinsalze*: Ist unter vorbenannten Umständen das Verhalten des Cinchonins ein sehr leicht von dem Chinin zu unterscheidendes, so ist das in noch höherem Maasse bei dem Chinidin der Fall und zwar dergestalt, dass auch kleine Spuren Chinidin als Beimengung bei den anderen Alkaloiden leicht erkennbar sind. Zunächst nach dem Zusammenbringen der Chinidinlösung mit Rhodankalium findet die Bildung ölartiger Tropfen Statt, die indessen allmälig erstarren und dann bei durchfallendem Lichte bräunlichgelb, bei auffallendem Lichte porcellanartig weiss erscheinen. Die runden Tropfen reihen sich bald an einander, wie Pflanzenzellen oder Kettenpilze, und bilden dann Gruppen, die in ihrer Gesammtheit sich sehr wohl mit kleinen Zweigen von Thuja oder Laubmoosen vergleichen lassen. Diese Erscheinungen treten mit sehr grosser Sicherheit ein, wenngleich die Zeitdauer ihrer Erscheinung etwas variirt. Im Originale sind hierzu 6 mikroskopische Abbildungen gegeben. (Arch. Pharm. [3] 5. 504.)

**E. Almquist**, Kann Galle und Schwefelsäure als *Reagens auf Glykoside* dienen? Im vorigen Jahre (C.-Bl. 1873. 186) hat Brunner einen Aufsatz unter dem Titel: Beiträge zur Auffindung des Digitalins und Atropins veröffentlicht. Er betonte darin zuerst das Bedürfniss, eine neue Reaction auf Digitalin aufzufinden, da alle bisher gekannten ein höchst unbefriedigendes Resultat liefern, und schlägt vor, das Reagens Galle und Schwefelsäure anzuwenden. Er geht von dem bekannten Factum aus, dass die Glykoside von Schwefelsäure so zerlegt werden, dass Zucker gebildet wird, somit auch nach Zusatz von Galle u. Schwefelsäure Pettenkofer's Gallenreaction geben. Der Genannte hat diesem Plane gemäss Versuche angestellt und die Methode sehr empfindlich gefunden: 1 C.-C. von einem Decoct von Digitalisblättern (180 C.-C. Wasser und 0,3 Grm. Blätter) gaben noch deutliche Reactionen. Andere Stoffe, welche untersucht wurden, Weinsäure, Milchsäure, einige Alkaloide gaben vollkommen negatives Resultat. — In Veranlassung hiervon hat Vf. einige Versuche angestellt, um zu erfahren, welche Stoffe mit Galle und Schwefelsäure Pettenkofer's Reaction geben. Dabei ist er auf folgende Art zu Werke gegangen: krystallisirte Galle wird in absolutem Alkohol gelöst, so dass die Lösung 1,5 p. c. Galle enthält; davon wurde 1 Tropfen in eine Porcellanschale gebracht, der Spiritus verdunstet, 8 Tropfen (10 p. c.) Schwefelsäure und darnach eine unbedeutende Menge des Stoffes, der untersucht werden soll, hinzugesetzt, wonach die Schale vorsichtig erwärmt wird, bis die Reaction eintritt. Auf solche Art wurde gefunden (ausser Zucker und einigen von dem Vf. untersuchten Glykosiden), dass folgende Stoffe positives Resultat geben: Dextrin, Stärke, Inulin, Papier, Leinenfasern, Holzstückchen etc. Negative Resultate lieferten dagegen alle Alkaloide, welche Vf. zur Untersuchung zur Hand hatte, Inosit, Weinsäure, Oxalsäure etc. Um auf diesem Wege mit Sicherheit die Anwesenheit der Glykoside nachzuweisen, ist es also erforderlich, sein Material frei von einer Menge Stoffen, namentlich Zucker, Stärke und Dextrin zu haben, welches wohl in den meisten Fällen schwerlich der Fall ist. Will man, wie Vf. des oben erwähnten Aufsatzes in einem Decoctum Digitalis mittels Galle und Schwefelsäure die Anwesenheit eines Glykosids beweisen, so führt dies zu unrichtigen Resultaten, da dasselbe Decoct auch Zucker enthält, was mit der Trommer'schen Reaction bewiesen werden kann. Im Allgemeinen dürfte es auch wenige Pflanzentheile oder Decocte von solchen geben, welche nicht Zucker enthalten. Der Versuch Brunner's, mittels Pettenkofer's Reaction direct Digitalin im Biere nachzuweisen, musste a priori gleich zweifelhaft scheinen und Vf. hat auch gefunden, dass ein einziger Tropfen Bier ohne Zusatz von Digitalin, wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit von Dextrin, eine sehr schöne Reaction giebt. Da, wie oben erwähnt, ausser Zucker eine

Menge Stoffe die Pettenkofer'sche Reaction geben, und da diese Stoffe oft die Glykoside verunreinigen können, so ist es leicht einzusehen, dass Brunner's Reaction nur in dem Falle angewendet werden darf, wo man ein Glykosid in reinem Zustande dargestellt hat. Ist man aber so weit gekommen, so dürfte die Reaction ziemlich unnöthig sein und auf Grund ihrer Unzulässigkeit scheint sie also wenig empfehlenswerth zu sein. (Arch. Pharm. [3] **5**. 515.)

**Jul. Müller,** Ueber eine *Verfälschung des Safrans.* Vf. hat schon früher einen Safran untersucht, der nahezu 25 p. c. kohlens. Kalk enthielt. Vor kurzer Zeit erhielt er von einer sonst renommirten Handlung einen Safran, der durch schwefels. Baryt verfälscht war. Der Safran hatte ein durchaus tadelloses Aussehen; mit blossem Auge waren irgend welche fremdartigen Körper absolut nicht zu unterscheiden; als Vf. aber, veranlasst durch obige Verfälschung ein wenig desselben mit Wasser schüttelte, setzte sich ein weisses Pulver zu Boden, das sich bei genauer Untersuchung als schwefels. Baryt ergab. Einer quantitativen Bestimmung unterworfen, ergab es 9 p. c. Schwerspath. (Arch. Pharm. [3] **5**. 517.)

## 8. Technische Chemie.

**H. Hartmann,** *Reiseskizzen* aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika: White-Pine-District, Morny-District, Tybon-District, Silver-Bend-District, Reveille-District. Ely-District, Pahranagat-District, Tine-pa-Ulte-District. — Groom Mountain-District, Yellow-Pine-District, Clark-District, Columbus-District, Alpine County-Districte. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **33**. 425. 447. 453.)

**W. M. Courtis,** Die *Wyandotte Silber-Schmelz- und Raffinirwerke* in Michigan. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **33**. 455.)

**Ed. Peters,** Die *Mount-Lincoln-Schmelzwerke* zu Dudley, Colorado. (B. u. Hüttenm. Ztg. **33**. 427.)

**J. J. Bodmer,** *Granulirung des Eisens.* (B.- u. Hüttenm. Ztg. **33**. 440.)

**J. Tunbridge,** Ein neues *Reagens bei der Amalgamation.* Die Amalgamir-Mühlenbesitzer haben schon lange nach einem chem. Reagens gesucht, welches die Reduction der gold- und silberhaltigen Erze vermittelt. Viele Processe sind zu diesem Zwecke vorgeschlagen und auch in Anwendung gebracht. Die meisten davon sind indess dem Schicksale verfallen, welches besser unterrichtete Männer voraussagten. Anderen ist mehr zu Theil geworden. Vf. weist hier auf den Gebrauch des Kupferchlorürs, des Cyankaliums und des Natriums hin. Das erste ist unter günstigen Umständen ein kräftig reducirendes Agens für silberhaltige Sulphurete, aber seine Kraft mindert sich, wenn es mit Eisen in Berührung kommt; hiernach sind die verschiedenen Resultate bei seiner Anwendung im Patioprocesse und bei der Pfannenamalgamation erklärlich. Es sind also triftige Gründe für den Wechsel des Verfahrens vorhanden. Das Cyankalium und das Natriumamalgam haben stark reducirende Eigenschaften, welche sie bei manchen metallurgischen Operationen besonders werthvoll machen, aber sie sind theuer. Vf. empfiehlt bei der Pfannen- od. Fassamalgamation alkalisches *Eisenoxydulhydrat* als Reductionsmittel. Die Verbindungen des Schwefels, Sauerstoffs und Chlors mit den werthvollen Metallen werden davon reducirt. Das Quecksilber wird bei seiner Anwendung rein und wirksam erhalten, und seine Neigung, sich leicht zu zerschlagen, wird davon verhütet. Dieses Reagens ist besonders für die Pfannenamalgamation geeignet, da die Einwirkung des vorhandenen Eisens seinen Werth nicht vermindert. Es ist auch ökonomisch vortheilhaft und die Materialien sind selbst in den entferntesten Bergbaudistricten Nordamerika's anzuschaffen. Der Wunsch, die chem. Einwirkungen dieses Mittels zu verfolgen, wird noch vorzüglich angeregt durch die Beobachtung der grossen Aehnlichkeit zwischen Schwefel- und Sauerstoffverbindungen bei Behandlung mit dem Reagens. (Engin. and Min. J. **16**. Nr. 16; B.- u. Hüttenm. Z. **33**. 449.)

# Ueber die Resorption und Secretion der Nahrungsbestandtheile im Verdauungskanale des Schafes,

von

Eugen Wildt.

(Fortsetzung.)

Die zweite Arbeit ist eine neuere von Wilckens (a. a. O. S. 32) ausgeführte, die schon einmal citirt ist und auf die hier näher eingegangen werden soll.

W. verfütterte Gerstenstroh an Schafe, dessen Zusammensetzung durch die Analyse festgestellt worden war; ebenso analysirte er den Inhalt des Pansens; dann macerirte er sowohl das Gerstenstroh als den Panseninhalt bei 40°C. mit Wasser, bestimmte die Menge des unlöslichen Rückstandes und führte von demselben ebenfalls Analysen aus; aus den in den unlöslichen Rückständen fehlenden Bestandtheilen des Gerstenstrohes wurden die löslichen Bestandtheile durch Rechnung festgestellt.

So fand er im Gerstenstroh und Panseninhalte des einen Schafes Folgendes:

| | Gerstenstroh | | | Panseninhalt | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2O$-fr. Substanz | in Wasser unlösl. Rückstand 91,43 p. c. | procent. Antheil d. Gelösten | $H_2O$-fr. Substanz | in Wasser unlösl. Rückstand 75,65 p. c. | procent. Antheil d. Gelösten |
| | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. |
| Eiweissstoffe | 4,31 | 2,80 | 35,0 | 8,06 | 4,49 | 44,3 |
| Fett | 1,91 | 1,55 | 18,8 | 3,04 | 2,23 | 26,6 |
| Asche | 6,53 | 3,68 | 43,6 | 13,07 | 5,95 | 54,5 |
| Stickstofffr. Extractivstoffe | 43,59 | 39,74 | 8,8 | 37,54 | 24,82 | 33,9 |
| Rohfaser | 43,66 | 43,66 | 0,0 | 38,29 | 38,16 | 0,3 |

W. nimmt nun die Differenz zwischen dem procent. Antheil des Gelösten im Pansen und dem procent. Antheil des Gelösten im Gerstenstroh als den im Pansen in Lösung übergeführten Theil des Futters an; es wären also im Pansen gelöst worden: 44,3—35,0=9,3 p. c. Eiweissstoffe, 7,8 p. c. Fett, 10,9 p. c. Asche, 25 p. c. stickstofffreie Extractivstoffe und 0,3 p. c. Rohfaser, und W. kommt deshalb zu dem Schlusse: Von chemischen Bestandtheilen des Futters werden im Pansen gelöst: Eiweissstoffe, Fette, Aschenbestandtheile, stickstofffreie Extractivstoffe; nicht gelöst: Rohfaser.

Diese Schlüsse sind aber vollkommen unrichtig, da W. von einer ganz falschen Voraussetzung ausgeht. W. nimmt nämlich offenbar an, dass Alles im Futter aufgenommene auch im Pansen enthalten ist, dass also die Trockensubstanz des Panseninhaltes genau entspricht einer dem Gewichte nach gleichen Menge Trockensubstanz des Futters; dies ist jedoch durchaus nicht der Fall, da der grösste Theil des durch den Verdauungsprocess löslich Gewordenen entweder direct im Pansen resorbirt wird, oder man kann auch, da dies W. bestreitet, annehmen, dass es gleich weiter in den Labmagen geführt worden ist.

Man hat es also im Panseninhalte hauptsächlich mit dem Theile des Futters zu thun, auf den der Speichel noch nicht lösend eingewirkt hat.

Dies geht auch augenscheinlich aus dem Vergleiche der Analyse des Gerstenstrohes mit der des Panseninhaltes hervor. Es sind die Eiweissstoffe, Fette, Aschenbestandtheile nahezu um das doppelte vermehrt, während die stickstofffreien Extractivstoffe und Rohfaser sich vermindert haben; der Grund ist einfach der: durch den Verdauungsprocess sind vorzugsweise die stickstofffreien Extractivstoffe und Rohfaser

gelöst und fortgeführt worden, was nothwendig eine procentische Vermehrung der Proteïnsubstanzen; der Fette und der Aschenbestandtheile herbeiführen musste.

Ein Vergleich mit den vom Vf. erhaltenen Resultaten zeigt dies ganz klar:

| | | Futter | Inhalt des I. u. II. Magens |
|---|---|---|---|
| Rohfaser | | 27,85 p. c. | 36,44 p. c. |
| Stickstoffhalt. | Subst. | 15,75 „ | 19.44 „ |
| Stickstofffr. | Subst. | 48,56 „ | 32,54 „ |
| Asche | | 7,84 „ | 11,58 „ |

Hier ist der Stickstoffgehalt, der Aschengehalt, der Rohfasergehalt vermehrt u. doch hat eine Aufsaugung von verdauter Rohfaser und Proteïn stattgefunden, nur war diese viel geringer wie die Resorption der stickstofffreien Substanzen, weshalb eine procentische Erhöhung eintreten musste.

Diese von vornherein unrichtige Voraussetzung, von der W. ausgeht, verführt ihn dann auch noch zu weiteren falschen Schlüssen. W. vergleicht 2 Kilogrm. Gerstenstroh mit 2 Kilogrm. Panseninhalt; im ersteren sind enthalten 86,2 Grm. Eiweissstoffe, in letzterem 171 Grm.; er rechnet nun von letzteren 25,0 Grm. ab, als muthmaasslichen Gehalt des zugeführten Speichels an stickstoffhaltigen Substanzen. und findet so, dass immer noch 60 Grm. Eiweissstoffe mehr im Pansen enthalten sind als im aufgenommenen Futter; er versucht nun diesen Ueberschuss an Eiweissstoffen zu erklären durch die im Panseninhalte massenhaft vorkommenden Infusorien und durch das abgestossene Pansenepithel. Es ist jedoch kaum zu bezweifeln, dass der Stickstoffgehalt der Infusorien nur aus dem Stickstoffgehalte der Futtermasse stammen kann, dieser also dadurch nicht vermehrt werden kann; die Annahme, dass das Pansenepithel 60 Grm. Eiweissstoffe ausmachen könnte, wird schon durch die einfache Betrachtung widerlegt, dass alsdann die tägliche Abschuppung an Pansenepithel in ihrem Stickstoffgehalte $^1/_2$ Pfd. Fleisch entsprechen würde. Dies ist aber nicht anzunehmen; man wird vielmehr mit ziemlicher Gewissheit behaupten können, dass, wenn überhaupt, nur eine unbedeutende Erhöhung des Eiweissgehaltes durch das abgeschuppte Pansenepithel eintreten kann. Die Erklärung für den hohen Eiweissgehalt ist die, dass wahrscheinlich nur eine äusserst geringe Resorption von Eiweissstoffen im Pansen stattgefunden hat*, dass aber eine sehr bedeutende Menge von stickstofffreien Substanzen und von Rohfaser gelöst worden ist, wodurch die procentische Erhöhung der übrigen Bestandtheile hervorgerufen worden ist.

Nimmt man z. B. an, 1 Kilogrm. Panseninhalt entspräche 2 Kilogrm. Gerstenstroh, so hätte man

| | Gerstenstroh | Panseninhalt |
|---|---|---|
| N-haltige Subst. | 86,2 Grm. | 80,6 Grm. |
| Fett | 38,2 „ | 30,4 „ |
| Asche | 130,6 „ | 130,7 „ |
| N-freie Substanz | 871,8 „ | 375,4 „ |
| Rohfaser | 873,2 „ | 382,9 „ |

Es hätte dann mit Ausnahme der Aschenbestandtheile eine Resorption an allen Stoffen stattgefunden und würde dieselbe 50 p. c. der Trockensubstanz betragen, was allerdings sehr beträchtlich wäre.

— —

*Dass nur eine sehr geringe Verdauung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Gerstenstrohes stattgefunden hat, würde nichts Auffälliges haben, da ja bekanntlich die Eiweissubstanz aller stark verholzten Pflanzentheile schwer verdaulich ist; dasselbe würde alsdann freilich auch für die Rohfaser gelten müssen, obgleich dem das in vorliegendem Falle erhaltene Resultat widerspricht.

## II. Labmagen.

| | Inhalt des Labmagens Grm. | Entsprechend Futter Grm. | + secern. — verd. Grm. | in p. c. des Futters p. c. | Dem binnen 24 Stnd. aufgenommenen Futter entspricht: Inh. der 3 erst. Mag. Grm. | Labmag.-Inhalt Grm | es wurde secernirt Grm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 1,891 | 1,891 | | | 38,792 | 38,792 | — |
| $K_2O$ | 0,891 | 1,994 | — 1,103 | — 55,32 | 18,306 | 18,267 | — |
| $Na_2O$ | 1,260 | 0,084 | + 1,176 | +1400,0 | 38,323 | 25,839 | — |
| CaO | 0,524 | 1,293 | — 0,769 | — 59,47 | 14,423 | 10,753 | — |
| MgO | 0,085 | 0,182 | — 0,097 | — 53,30 | 2,126 | 1,734 | — |
| $Fe_2O_3$ | 0,063 | 0,198 | — 0,135 | — 68,18 | 0,694 | 1,284 | + 0,590 |
| $P_2O_5$ | 1,115 | 0,510 | + 0,605 | +118,63 | 19,179 | 22,864 | + 3,685 |
| $SO_3$ | 0,066 | 0,257 | — 0,191 | — 74,32 | 3,041 | 1,365 | — |
| Cl | 1,384 | 0,218 | + 1,166 | +534,86 | 3,227 | 28,395 | + 25,168 |
| Ges.-Asche | 6,95 | 6,57 | + 0,38 | + 5,78 | 137,01 | 142,48 | — |
| Rohfaser | 15,16 | 23,32 | — 8,16 | — 34,99 | 426,71 | 310,92 | — |
| N-fr. S. + Fett | 20,72 | 40,67 | —19,95 | — 49,05 | 389,24 | 424,97 | + 35,73 |
| N-halt. Subs. | 13,61 | 13,18 | + 0,43 | + 32,62 | 230,93 | 279,22 | + 48,29 |
| Organ. Subs. | 49,49 | 77,17 | —27,68 | — 35,87 | 1046,88 | 1015,11 | — |
| Trockensubs. | 56,44 | 83,75 | —27,31 | — 32,61 | 1183,89 | 1157,59 | — |
| Wasser | 589,84 | 159,11 | +430,73 | — | 10368,23 | 12100,00 | +1731,87 |

Von den anorganischen Bestandtheilen hat der Kalk, die Magnesia und die Schwefelsäure eine bedeutende weitere Verminderung erlitten, unbedeutend ist die Verminderung beim Kali; von dem in den ersten 3 Magen ausgeschiedenen Natron ist im Labmagen ein sehr beträchtlicher Antheil resorbirt worden; dagegen ist noch weiterhin Phosphorsäure und hier auch in sehr bedeutender Menge Chlor secernirt worden. Von den organischen Bestandtheilen ist nur Rohfaser noch weiter resorbirt; während sowohl stickstofffreie Extractivstoffe wie stickstoffhaltige Substanzen aus dem Blute in die Verdauungsmasse zurückgetreten sind.

Es sind binnen 24 Stdn. im Labmagen mehr secernirt als resorbirt worden:

| | |
|---|---|
| Eisen | 0,590 Grm. |
| Phosphorsäure | 3,685 |
| Chlor | 25,168 |
| N-freie Subst. | 25,73 |
| N-haltige Substanz | 48,29 |
| Wasser | 1731,77 |

Man wird also, abgesehen davon, dass auch von anderen Stoffen geringe Mengen secernirt worden sein können, zu behaupten berechtigt sein, dass die im Labmagen secernirte Flüssigkeit sehr stickstoffreich sein muss, ausserdem hauptsächlich Phosphors. und sehr bedeutende Mengen Chlor enthält.

Im Allgemeinen kann man schliessen, dass die Resorption im Labmagen eine geringere als in den drei ersten Magen ist; dass sich dieselbe hauptsächlich auf verdaute Rohfaser und von den anorganischen Bestandtheilen auf Kalk, Magnesia und Schwefelsäure bezieht.

Die im Labmagen befindliche Futtermasse enthält 1,891 Grm. Kieselsäure; binnen 24 Stdn. wird aber 38,792 Grm., also 20,5 Mal mehr, aufgenommen; das Futter hält sich also im Labmagen ungefähr 1,2 Stdn. auf.

## III. Dünndarm.

| | Inhalt des Dünndarmes Grm. | Entsprechend Futter Grm. | + secern. — verd. Grm. | in p. c. des Futters p. c. | Dem binnen 24 Stnd. aufgenommenen Futter entspricht: Labmag.-Inhalt Grm. | Dünnd.-Inhalt Grm. | es wurde secernirt Grm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 3.587 | 3,587 | — | — | 38,792 | 38,792 | |
| $K_2O$ | 2,374 | 3,782 | — 1,408 | — 37,23 | 18,267 | 25,668 | + 7,401 |
| $Na_2O$ | 4,491 | 0.160 | + 4,331 | + 2706,87 | 25,839 | 48,560 | + 22,721 |
| CaO | 1,882 | 2,453 | — 0.571 | — 23 27 | 10,753 | 20,346 | + 9,593 |
| MgO | 0.339 | 0,345 | — 0.006 | — 1,74 | 1,734 | 3,661 | + 1,927 |
| $Fe_2O_3$ | 0.172 | 0,375 | — 0.203 | — 54,13 | 1,284 | 1,866 | + 0.582 |
| $P_2O_5$ | 2,694 | 0,967 | + 1,727 | +178.59 | 22,864 | 29,129 | + 6,265 |
| $SO_3$ | 1,226 | 0,487 | + 0,739 | +151,74 | 1,365 | 13,255 | + 11,890 |
| Cl | 2,008 | 0,415 | + 1,593 | + 38,38 | 28,395 | 21,712 | |
| Gesammtasche | 18,22 | 12,45 | + 5,77 | + 46,34 | 142,48 | 196,98 | |
| Rohfaser | 22,40 | 44,23 | —21,83 | — 49,35 | 310,92 | 242,25 | |
| N-fr. Ss. + Fett | 47,23 | 77,16 | —29,93 | — 38,79 | 424,97 | 510,73 | + 85,76 |
| N-haltige Organ. Ss. | 37,09 | 25,00 | +12.09 | + 48.36 | 279.22 | 401,15 | +121,93 |
| | 106,73 | 146,38 | —39,65 | — 27,09 | 1015,11 | 1154.13 | |
| Trockensubst. | 124,95 | 158,87 | —33,92 | — 21,35 | 1157.59 | 1351,11 | |
| Wasser | 1187,95 | 301.81 | +886,14 | — | 12100,00 | 12847,13 | +747,13 |

Von den anorganischen Stoffen ist nur Chlor resorbirt worden; alle übrigen sind, wenn bei ihnen überhaupt Resorption stattgefunden hat, doch in einer diese weit überwiegenden Menge secernirt worden; in besonders auffallend hoher Menge tritt hier Schwefelsäure auf. Von den organischen Stoffen hat nur eine weitere Resorption der verdauten Rohfaser stattgefunden.

Es sind im Dünndarme binnen 24 Stdn. mehr secernirt als resorbirt worden:

| | |
|---|---|
| Kali | 7.401 Grm. |
| Natron | 22,721 |
| Kalk | 9,593 |
| Magnesia | 1,927 |
| Eisen | 0,582 |
| Phosphorsäure | 6,265 |
| Schwefelsäure | 11,890 |
| Stickstofffr. Subst. | 85,76 |
| Stickstoffhalt. Subst. | 121,93 |
| Wasser | 747,13 |

Diese Secretion vertheilt sich auf drei absondernde Organe: die Leber, die Pankreasdrüse und die Lieberkühn'schen Drüsen des Dünndarmes; wie weit sich jedoch die einzelnen Drüsen an der Grösse dieser Secretion betheiligen, ist schwer zu entscheiden.

Es findet also im Dünndarme nur eine Verdauung und Resorption der Rohfaser Statt; ausserdem wird Chlor resorbirt; während alle übrigen Stoffe in viel höherem Grade von den Drüsen des Dünndarmes secernirt werden.

Die Resorption im Dünndarme ist daher eine sehr geringe, und scheint die Aufgabe des Dünndarmes weniger in einer Aufsaugung zu bestehen, als in einer Absonderung von Verdauungssäften, die die weniger leicht zersetzbaren vegetabilischen Stoffe umwandeln und in Lösung überführen sollen.

Die absolute Menge der Kieselsäure im Dünndarminhalte beträgt 3,587 Grm.; es ist dies der 10,8. Theil der binnen 24 Stdn. im Futter aufgenommenen Menge, hiernach berechnet sich der Aufenthalt des Futters im Dünndarme auf ungefähr 2,2 Stunden. Das Futter passirt also den Dünndarm am schnellsten, da es sich in dem 23 Mtr. langen Kanale nur etwas über 2 Stdn. aufhält.

## IV. Blinddarm.

| | Inhalt des Blinddarmes Grm. | Entsprechend Futter Grm. | + secernirt — verdaut Grm. | In p. c. des Futters p. c. | Dem binnen 24 Stdn. aufgenommenen Futter entspricht: Dünnd.-Inhalt Grm. | Blindd.-Inhalt Grm. | Es wurde secernirt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 11,498 | 11,498 | — | — | 38,792 | 38,792 | |
| $K_2O$ | 4,119 | 12,123 | — 8,004 | — 66,02 | 25,668 | 13.895 | |
| $Na_2O$ | 5,076 | 0,514 | + 4,562 | +887,55 | 48,560 | 17,127 | |
| CaO | 6,903 | 7,862 | — 0,959 | — 12,19 | 20,346 | 23,287 | +2,941 |
| MgO | 1,249 | 1,105 | + 0,144 | + 13,03 | 3,661 | 4,213 | +0,552 |
| $Fe_2O_3$ | 0,426 | 1,201 | — 0,775 | — 64 53 | 1,866 | 1,439 | |
| $P_2O_5$ | 3,497 | 3,101 | + 0,396 | + 12,77 | 29,129 | 11.800 | |
| $SO_3$ | 0,812 | 1,562 | — 0,750 | — 48,01 | 13,255 | 2,739 | |
| Cl | 1,920 | 1,329 | + 0,591 | — 44,47 | 21,712 | 6,474 | |
| Gesammtasche | 35,30 | 39,00 | — 3,70 | — 9,49 | 196,98 | 119,09 | |
| Rohfaser | 62,10 | 141.77 | —79,67 | — 56,19 | 242.25 | 209,51 | |
| N-fr.Ss.+Fett | 87,25 | 247,32 | —160,07 | — 64,72 | 510,73 | 294,35 | |
| N-halt. Subst. | 31,80 | 80,14 | —48,34 | — 60,32 | 401,15 | 107,26 | |
| Organ. Subst. | 181,15 | 469,23 | —288,08 | — 61,39 | 1154,13 | 611,12 | |
| Trockensubst. | 216,46 | 509,25 | —292,79 | — 57,49 | 1351,11 | 730,21 | |
| Wasser | 1586,21 | 967,44 | — | — | 12847,13 | 5351,36 | |

Die Resorption im Blinddarme ist eine sehr vollständige, zum Theil grösser als die im ersten und zweiten Magen; es werden alle Aschenbestandtheile resorbirt mit Ausnahme von Kalk und Magnesia, welche noch weiter aus dem Blute ausgeschieden werden; ebenso findet noch eine weitere Resorption der verdauten Rohfaser Statt, so wie der stickstofffreien Extractivstoffe und die nahezu vollständige Aufsaugung der Proteïnsubstanzen, da die Resorption der letzteren im Grimm- und Mastdarme nur noch eine geringe ist.

Secrete, die zur Verdauung beitragen könnten, werden hier wohl nicht mehr ausgeschieden, da der aus dem Blute in den Verdauungskanal übergehende Kalk und Magnesia eher als Excrete anzusehen sind.

Man wird daher wohl mit ziemlicher Sicherheit den Schwerpunkt der Resorption beim Wiederkäuer in den Blinddarm verlegen können. Während in den 4 Magen diejenigen Nahrungsbestandtheile resorbirt werden, die schon durch die Wirkung des Speichels in Lösung übergeführt werden, werden durch die im Dünndarme und Labmagen secernirten Flüssigkeiten die weniger leicht zugänglichen Bestandtheile der Nahrung aufgeschlossen und zur Resorption geeignet gemacht, um dann während des Aufenthaltes im Blinddarme wirklich resorbirt zu werden.

Der Blinddarm enthält 11,498 Grm. Kieselsäure; es ist dies der 3,4. Theil der in 24 Stunden im Futter aufgenommenen; der Aufenthalt im Blinddarme beträgt mithin 7 Stunden.

## V. Grimm- und Mastdarm.

| | Inhalt des Grimmdarmes Grm. | Entsprechend Futter Grm. | +secern. —verdaut Grm. | In p. c. des Futters Grm. | Inhalt des Mastd. Grm. | Entsprechend Futter Grm. | +secern. —verdaut Grm. | In p. c. des Futters p. c |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 2,113 | 2,334 | — 0,221 | — 9,47 | 5,943 | 6,491 | — 0,558 | — 8,4 |
| $K_2O$ | 0,712 | 2,461 | — 1,749 | — 71,07 | 0,801 | 6,844 | — 6,043 | —88,3 |
| $Na_2O$ | 0,525 | 0,104 | + 0,421 | +404,80 | 0,398 | 0,290 | + 0,108 | +37,2 |
| CaO | 1,117 | 1,596 | — 0,479 | — 30,01 | 3,200 | 4,438 | — 1,238 | —27,8 |
| MgO | 0,194 | 0,224 | — 0,030 | — 13,39 | 0,636 | 0,624 | + 0,012 | + 1,9 |
| $Fe_2O_3$ | 0,067 | 0,244 | — 0,177 | — 72,54 | 0,237 | 0,678 | — 0,441 | —65,0 |
| $P_2O_5$ | 0,620 | 0,629 | — 0,009 | — 1,43 | 1,610 | 1,751 | — 0,141 | — 8,0 |
| $SO_3$ | 0,154 | 0,317 | — 0,163 | — 51,42 | 0,373 | 0,882 | — 0,509 | —57,7 |
| Cl | 0,254 | 0,270 | — 0,016 | — 5,93 | 0,130 | 0,750 | — 0,620 | —82,6 |
| Gesammtasche | 5,62 | 8,10 | — 2,48 | — 30,62 | 13,31 | 22,52 | — 9,21 | —40,9 |
| Rohfaser | 12,61 | 28,78 | —16,17 | — 56,19 | 35,06 | 80,03 | —44,97 | —56,2 |
| N-fr. Ss.+Fett | 14,99 | 50,20 | —35,21 | — 70,14 | 45,44 | 139,62 | —94,18 | —67,4 |
| N-halt. Subst. | 6,18 | 16,27 | —10,09 | — 62,01 | 15,27 | 45,24 | —29,97 | —66,2 |
| Organ. Subst. | 33,78 | 95,25 | —61,47 | — 64,53 | 95,77 | 264,90 | —169,13 | —63,8 |
| Trockensubst. | 39,40 | 103,37 | —63,97 | — 61,88 | 109,08 | 287,49 | —178,41 | —62,0 |
| Wasser | 210,53 | 196,38 | — | — | 257,44 | 546,15 | — | — |

| | Dem binnen 24 Stdn. aufgenommenen Futter entspricht Inhalt des | | |
|---|---|---|---|
| | Blinddarm Grm. | Grimmdarm Grm. | Mastdarm Grm. |
| $SiO_2$ | 38,792 | — | — |
| $K_2O$ | 13,895 | 11,835 | 4,783 |
| $Na_2O$ | 17,127 | 8,728 | 2,378 |
| CaO | 23,287 | 18,562 | 19,124 |
| MgO | 4,213 | 3,220 | 3,798 |
| $Fe_2O_3$ | 1,439 | 1,109 | 1,416 |
| $P_2O_5$ | 11,800 | 10,303 | 9,620 |
| $SO_3$ | 2,739 | 2,560 | 2,227 |
| Cl | 6,474 | 4,228 | 0,776 |
| Gesammtasche | 119,09 | 93,37 | 79,52 |
| Rohfaser | 209,51 | 209,51 | 209,52 |
| N-fr. Substanz + Fett | 294,35 | 249,12 | 271,54 |
| N-haltige Substanz | 107,26 | 102,72 | 91,28 |
| Organ. Substanz | 611,12 | 561,35 | 572,33 |
| Trockensubstanz | 730,21 | 654,72 | 651,85 |
| Wasser | 5351,36 | 3864,85 | 1538,49 |

Wenn man auch hier, wie bisher, vom Kieselsäuregehalte ausgeht, so würde man bei der Rohfaser eine Vermehrung gegen den Rohfasergehalt der Verdauungsmasse im Blinddarme zu constatiren haben; da dies aber selbstverständlich unmöglich, so ist man zur Annahme gezwungen, dass hier eine Resorption von Kieselsäure stattfindet. Vf. ist daher bei der Berechnung der Resorptionsgrösse im Grimm- und Mastdarme von der Voraussetzung ausgegangen, dass eine weitere Resorption der Rohfaser im Grimm- und Mastdarme nicht mehr stattfindet und hat den Gehalt an Kieselsäure um so viel höher angesetzt, dass derselbe zur Rohfaser ein gleiches Verhältniss zeigt als im Inhalte des Blinddarmes. Nach diesem erhöhten Kieselsäuregehalte ist dann die dem Darmabschnitte entsprechende Futtermasse wie früher berechnet worden.

Es hat hiernach noch eine weitere Resorption der Mineralbestandtheile stattgefunden; auch die stickstoffhaltigen Substanzen und die stickstofffreien Extractstoffe sind noch in geringem Maasse resorbirt worden; ebenso ist der Inhalt wasserärmer geworden.

Für Kalk, Eisen u. Magnesia wäre die Resorption im Mastdarme eine geringere als im Grimmdarme, so dass sogar für Magnesia — was auch für Natron der Fall ist — ein Plus gegen den Gehalt im Futter vorhanden ist; die Schwankungen in den absoluten Zahlen sind jedoch so gering, dass man dieselben füglich auf die wechselnde Zusammensetzung der unverdauten Bestandtheile der Nahrung setzen kann, in der Art, dass in dem einen Theile der sich ausscheidenden Massen eine grössere, in einem anderen eine kleinere Menge Natron, Magnesia etc. enthalten ist, die sich dann gegenseitig ergänzen. Für das Natron, das stetig eine Abnahme erleidet, ist eine andere Erklärung wahrscheinlicher, nämlich die, dass auch noch im letzten Theile des Mastdarmes weitere Resorption stattfindet, so dass die entleerten Faeces noch ärmer an den betreffenden Salzen sind, als die Contenta des Mastdarmes.

Eine solche weitere Resorption im letzten Theile des Mastdarmes wird aber im Allgemeinen nur eine unbedeutende sein können und wird sich hauptsächlich auf die Alkalien beziehen, wie aus einem Vergleiche der vom Vf. erhaltenen Resultate mit Hohenheimer Versuchen hervorgeht.

Versuche in Hohenheim von v. Wolff (Landwirthschaftliche Jahrbücher von Dr. H. v. Nathusius II. Band S. 221) ausgeführt ergaben, dass bei Fütterung von Rothklee an ausgewachsene Hammel (3 Jahre alt) in dem festen Darmkothe ausgeschieden wurden:

Kali 3,24 p. c., Natron 67,30 p. c., Kalk 98,11 p. c., Magnesia 75,06 p. c., Phosphorsäure 84,75 p. c., Schwefelsäure 43,51 p. c., Chlor 11,29 p. c.

Bei Fütterung von Wiesenheu an 8 Monat alte Hammel wurden im Durchschnitte von 2 Hammeln ausgeschieden:

Kali 2,94 p. c., Natron 81,67 p. c., Kalk 94,72 p. c., Magnesia 70,68 p. c., Phosphorsäure 79,46 p. c., Schwefelsäure 22,13 p. c., Chlor 7,34 p. c.

Während im vorliegenden Falle der Mastdarminhalt folgende Mengen Mineralstoffe in Procenten des aufgenommenen Futters enthält:

Kali 11,7 p. c., Natron 137,24 p. c., Kalk 72,11 p. c., Magnesia 111,92 p. c., Phosphorsäure 91,95 p. c., Schwefelsäure 42,29 p. c., Chlor 17,34 p. c.

Der Aufenthalt des Futters im Grimmdarme dauert, nach der erhöhten Kieselsäuremenge berechnet (2,334 Grm. $SiO_2$), ungefähr 1,5 Stunden, im Mastdarme (6,491 Grm. Kieselsäure) ungefähr 4 Stunden.

Addirt man die von den einzelnen Drüsen binnen 24 Stunden secernirten Stoffe, so ersieht man daraus, welch' ein bedeutender intermediärer Stoffwechsel durch den Verdauungsprocess bedingt wird.

Es sind enthalten im:

| | Speichel | Labmagen-drüsen | Dünndarm-drüsen | Im Ganzen also: | Während in dem in 24 Stdn. aufgenommenen Futter enthalten sind |
|---|---|---|---|---|---|
| | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. |
| Kali | — | — | 7,401 | 7,401 | 40,906 |
| Natron | 36,588 | — | 22,721 | 59,309 | 1,735 |
| Kalk | — | — | 9,593 | 9,593 | 26,526 |
| Magnesia | — | — | 1,927 | 1,927 | 3,728 |
| Eisen | — | 0,590 | 0,582 | 1,172 | 4,054 |
| Phosphorsäure | 8,716 | 3,685 | 6,265 | 18,666 | 10,463 |
| Schwefelsäure | — | — | 11,890 | 11,890 | 5,274 |
| Chlor | — | 25,168 | — | 25,168 | 4,484 |
| Stickstofffr. Ss. | — | 35,73 | 85,76 | 121,49 | 834,26 |
| Stickstoffh. Ss. | — | 48,29 | 121,93 | 170,22 | 270,58 |
| Wasser | 7104,23 | 1731,77 | 747,13 | 9583,13 | 3264,00 |

In hohem Grade auffallend ist das so ungleiche Verhalten von Kali und Natron, sowie die bedeutenden Mengen von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor, die sich an dem Verdauungsprocesse betheiligen; wie weit im übrigen die so erhaltenen Resultate auf Gesetzmässigkeiten beruhen, in wieweit dieselben von der Zusammensetzung des Futters, dem Alter etc. beeinflusst werden, dies zu entscheiden, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

(Schluss folgt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Zur Theorie des Gährungsprocesses,** von H. Karsten. Seitdem Cagniard de Latour 1836 die alkoholische Gährung als einen von lebenden Wesen abhängigen physiologischen Process erkannte, und später Vf. auf die pathologische Natur der Hefe hinwies — dass nämlich die Hefezellen nicht wirkliche Pflanzenspecies, wie noch Latour (mit Persoon 1822) annahm, sondern pathologische Organisationen seien — bricht sich, nach langen Disputationen, endlich diese Erkenntniss jetzt Bahn: entgegen der von der Mehrzahl der Chemiker, im Anschlusse an Liebig, seither vertheidigten Ansicht, die Gährung sei ein von vitalen Processen gänzlich unabhängiger, rein chemischer Vorgang. Nachdem nun Liebig 1870 zwar zugegeben, dass die alkoholische Gährung von der Gegenwart lebensthätiger Hefezellen abhängig sei, suchte er jedoch seine frühere Ansicht dadurch einigermaassen zu retten, dass er annahm, es sei der flüssige Inhalt der Hefezellen, der die Zersetzung des Zuckers etc. bewirke.

Entsprechend dem Vorgange des Verwesungsprocesses, bei dem die Oxydation der Eiweissstoffe sich auf die benachbarten Kohlenstoffverbindungen übertrage, eine Ansicht, deren Irrthümlichkeit Vf. in Poggend. Annalen 1860 nachwies, sollte der Gährungsprocess abhängig sein von dem Zerfalle eiweissartiger unorganisirter (nach Liebig's früherer Ansicht ausserhalb, nach der jetzigen innerhalb der Zellen befindlichen) Substanzen, der sich dann auch der naheliegenden Moleküle zusammengesetzter Kohlenstoffverbindungen bemächtige.

Dass aber auch diese letztere Anschauungsweise nicht der eigentlichen Natur des Vorganges entspreche, dass vielmehr die Gährungsproducte die Erzeugnisse der vegetirenden Membran der Hefezellen und nicht des flüssigen Inhaltes derselben seien, hatte Vf. schon in seiner Abhandlung über den „Chemismus der Pflanzenzelle 1869" dargethan. (Schluss folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Mar. 6

No. 5. **Chemisches** 3. Februar 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Resorption u. Secretion der Nahrungsbestandtheile im Verdauungskanale des Schafes, von Eugen Wildt. (Schluss.) — Kleine Mittheil. — Tech. Not.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**O. Lubarsch**, Ueber *Fluorescenz*. (Pogg. Ann. **153**. 420.)

**W. M. Watts**, Ueber das *Kohlenstoffspectrum*. (Philos. Mag. [4] **48**, 456.)

**L. Hermann**, Ueber *schiefen Durchgang von Strahlenbündeln* durch Linsen und eine darauf bezügliche Krystalllinse. (Pogg. Ann. **153**. 470.)

**Stefan**, Ueber die *Gesetze der magnetischen und elektrischen Kräfte* in magnetischen u. dielektrischen Medien und ihre *Beziehung zur Theorie des Lichtes*. In dieser Abhandlung wird zuerst die Wechselwirkung zwischen magnetischen Massen in einem magnetischen, und elektrischen Massen in einem dielektrischen Medium behandelt. Neben dem schon aus den Untersuchungen von Helmholtz bekannten Resultate, dass die Wechselwirkung durch die Anwesenheit des Mediums der Art nach unverändert bleibt, dem Maasse nach aber verkleinert ist, wird auch die Beziehung der zur Polarisirung des Mediums nöthigen Arbeit oder der im Medium vorhandenen Energie zu der bei Bewegungen von Massen beobachtbaren Arbeit oder lebendigen Kraft abgeleitet. Die Energie des Mediums vermindert sich, wenn die Kräfte positive Arbeit leisten, bildet also ein theilweises Aequivalent dieser Arbeit, und umgekehrt. Die Untersuchung der elektromagnetischen Wirkungen ergiebt, dass die Wirkung eines Stromelementes auf einen Magnetpol durch ein magnetisches Medium keine Aenderung erfährt; die Fernwirkung des Poles auf das Element wird zwar durch das Medium vermindert, jedoch tritt eine unmittelbare Wirkung des vom Pole aus magnetisirten Mediums auf das Stromelement hinzu, welche zur Folge hat, dass die elektromagnetischen Kräfte durch ein Medium weder der Art noch dem Maasse nach verändert werden. Auch giebt es im Medium keine durch die Coexistenz eines Stromelementes u. eines Magnetpoles bedingte Energie. Befinden sich zwei Stromelemente in einem magnetischen Medium, so wirkt dieses in Folge seiner von den Stromelementen ausgehenden Magnetisirung auf dieselben und verhält sich diese Wirkung so, als ob die Elemente auf einander Fernwirkungen nach dem unter dem Namen des Grassmann'schen bekannten Gesetze ausübten. Die elektrodynamischen Kräfte erscheinen durch die Anwesenheit des Mediums verstärkt, sie bleiben der Art nach dieselben, wenn es sich um Wirkungen eines geschlossenen Stromes auf einen anderen oder auch nur ein Element eines anderen handelt. Sie bleiben auch für zwei Elemente der Art nach unverändert, wenn man für den gewöhnlichen Raum das Grassmann'sche Gesetz als gültig annimmt. Die Berechnung der durch die Coexistenz zweier Stromelemente im Medium bedingten Energie liefert eine Formel, welche das arithmetische Mittel jener zwei Ausdrücke ist, durch welche man bisher, entweder Neumann oder Weber folgend, das elektrodynamische Potential zweier Stromelemente definirt hat. Das Verhalten dieser Energie ist der Art, dass ihre Veränderungen kein Aequivalent der von den elektrodynamischen Kräften gethanen Arbeiten bilden, sondern jede positive Arbeit dieser Kräfte ist von einem Zuwachse der Energie begleitet und umgekehrt. Es folgt daraus die Nothwendigkeit der Induction, und was den Einfluss des Mediums auf diese anbelangt, so lässt sich das Inductionsgesetz auch für zwei Elemente vollständig bestimmen. Nimmt man

dieses Gesetz auch für den gewöhnlichen Raum als gültig an, so erscheint die Induction durch das Medium der Art nach nicht verändert, nur dem Maasse nach verstärkt. Im letzten Theile der Abhandlung wird das gefundene Inductionsgesetz auf die elektrischen Verschiebungen in einem dielektrischen Medium angewendet. Die für dieselben geltenden Gleichungen, welche mit den Gleichungen der Lichttheorie nicht nur in der Form, sondern auch in den numerischen Werthen der Constanten übereinstimmen, lassen sich in viel einfacherer Weise, als es von Maxwell u. Helmholtz geschehen, ableiten, wenn man die früher gefundene Beziehung zwischen der Energie des Mediums und der Induction benutzt. Hervorzuheben ist noch, dass die für die Energie des Mediums gefundene Formel die Fortpflanzung longitudinaler Verschiebungen im Medium ausschliesst. (Wien. Acad.-Anz. 1874. 222.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Weith** und **Ad. Weber**, Ueber die vermeintliche Bildung von *salpetrigsaurem Ammoniak* aus Wasser und Stickstoff. Die Vff. haben schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dass sich unter den genannten Umständen niemals salpetrigs. Ammoniak bildet. Dagegen haben sie constatirt, dass Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak miteinander reichlich salpetrige Säure geben, wodurch die Entstehung der salpetrigen Säure in der Natur eine einfache Erklärung findet. (Ber. Chem. Ges. 7. 1745.)

**H. Kaemmerer**, Ueber die Darstellung von *Cadmiumkrystallen*. Vf. hat gefunden, dass man durch Destillation des Cadmiums im Wasserstoffstrome regelmässig ausgebildete, silberweisse Krystallindividuen von zum Theil ansehnlicher Grösse (6—8 Mmtr.) erhalten könne, und hat wiederholt auf diese Weise grössere Mengen davon dargestellt. Die Formen scheinen reguläre Oktaëder, Dodekaëder und flächenreichere Combinationen des regulären Systemes zu sein, die durch ihre Schönheit und die Leichtigkeit ihrer Darstellung eine erschöpfende krystallographische Untersuchung wohl verdienen. Die Ausführung des auch für *Vorlesungszwecke* geeigneten Versuches geschieht einfach durch Erhitzen von Cadmiumstückchen in einem schwer schmelzbaren, etwa 40 Cmtr langen, an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohre, das ein rascher Wasserstoffstrom durchströmt. Das Cadmium verdampft und verdichtet sich an den kalten Stellen des Rohres in vielen kleinen und grossen Tropfen, von denen ein jeder beim Erkalten zu einem isolirten Krystalle erstarrt. Häufig zeigt die eine Seite des Krystalles die hohle Form der Röhrenwandung, doch finden sich auch viele vollkommen ausgebildete Individuen unter den Producten einer Destillation, wozu Vf. gewöhnlich 5—10 Grm. Cadmium verwendet. (Ber. Chem. Ges. 7. 1724.)

**O. Hausamann**, Bildung des *rothen Schwefelquecksilbers*. Vf. gelangte bei seinen Untersuchungen zu einer interessanten Darstellungsweise dieses Körpers, welche auf der Eigenschaft des Mercuriammoniumchlorids basirt, sich unter gewissen Verhältnissen in einer Natriumhyposulphitlösung aufzulösen. Vf. macht über die *Bereitung des Zinnobers* folgende Angaben. Er stellt zunächst das Mercuriammoniumchlorid dar (den sogen. unschmelzbaren weissen Präcipitat) durch Eingiessen einer Sublimatlösung in überschüssiges verdünntes Ammoniak. Der weisse Präcipitat setzt sich in Flocken zu Boden u. die überstehende Flüssigkeit enthält Salmiak und überschüssiges Ammoniak. Zu dieser Flüssigkeit setzt man unter öfterem Aufrühren des Niederschlages etwas mehr einer conc. Natriumhyposulphitlösung, als zur vollständigen Lösung des Präcipitates nothwendig ist. Wird diese Lösung in einer Schale erwärmt, so beginnt bald die Ausscheidung von Zinnober; das Erhitzen wird bis zur dünnen Breiconsistenz fortgesetzt. Es scheint, dass das in der Lösung vorhandene Ammoniak und Chlorammonium auf die Bildung sowohl als auf das Aussehen des Productes einen wesentlichen Einfluss ausübt. Die Temperatur beim Eindampfen der Hyposulphitlösung spielt ebenfalls eine Rolle in Bezug auf das Aussehen des Zinnobers. Wird bei 50—60° C. eingedampft, so entsteht ein helleres Präparat als bei ca 90—100° C.; Vf. erhielt den schönsten Zinnober (hochroth) bei 70—80°. Vf. suchte, gestützt auf diese Beobachtungen, den Zinnober auf Baumwollgeweben darzustellen, erhielt jedoch keine befriedigenden Resultate. Er imprägnirte mit der nach obigen Angaben bereiteten Hyposulphitlösung Baumwollzeug und dämpfte dasselbe; auch durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhielt er auf dem Gewebe nur orangefarbenes Quecksilber. Vf. glaubt sich dieses dadurch zu erklären, dass, da die Lösung des Präcipitates in Hyposulphit sehr verdünnt ist, der Zinnober in sehr fein vertheiltem Zustande auf der Faser ausgeschieden wird. Sollten übrigens auch die Resultate noch günstiger ausfallen, so würden sich dennoch der Einführung dieses Verfahrens in den Zeugdruck gewisse praktische Schwierigkeiten entgegenstellen; so dürften z. B. die Druckklötze keine kupfernen oder messingenen Stifte enthalten, weil letztere von der Hyposulphitlösung sehr rasch angegriffen werden. (Ber. Chem. Ges. 7. 1746.)

## 4. Organische Chemie.

**V. Meyer,** Ueber die Gefahr bei der *Darstellung des Nitroforms.* Dasselbe wurde genau nach Schischkoff's Vorschrift durch Erhitzen von Trinitroacetonitril mit Wasser (in Portionen von 7 Grm.) dargestellt. Während nun die Reaction gewöhnlich glatt und ohne irgend welchen Unfall verläuft, trat bei einer Operation, welche genau wie die übrigen ausgeführt wurde, eine heftige Explosion ein, deren Ursache vollkommen unaufgeklärt ist. Die Darstellung des interessanten Körpers in grösseren Mengen bietet übrigens sonst keinerlei Schwierigkeiten und es empfiehlt sich, aus dem angeführten Grunde nur, die Operation an einem Orte, der eine Gefahr für den Experimentator ausschliesst, vorzunehmen. Vf. warnt ferner davor, *salpetrige. Aethyl*, wie es häufig geschieht, in zugeschmolzenen Röhren *aufzubewahren*, da beim Abbrechen der Spitze einer direct aus einer chemischen Fabrik bezogenen, Aethylnitrat enthaltenden Röhre, das mit einem eisernen Instrumente geschah, einmal eine Explosion und Zertrümmerung der Röhre erfolgte. (Ber. Chem. Ges. 7. 1744.)

**Weith,** Ueber die Gefahr bei der Darstellung des *Chlorcyans.* Bei der Darstellung dieses Körpers durch Einleitung von Chlor in Cyanquecksilberlösung traten wiederholt Explosionen von äusserster Heftigkeit auf. Neuerdings bereitet Verf. das Chlorcyan nur noch aus Blausäure und Chlor, wobei niemals Explosionen beobachtet wurden. (Ber. Chem. Ges. 7. 1745.)

**V. Meyer** und **M. Lecco,** Ueber die *Constitution des Salmiaks.* Die Untersuchungen der Vff. haben zum Zweck, die Frage zu entscheiden, ob der Salmiak und die ihm analogen Verbindungen als Derivate des fünfwerthigen Stickstoffes oder als Molecularverbindungen zu betrachten sind. Diese Frage lässt sich auf experimentellem Wege an den Substitutionsproducten desselben prüfen. Verbindet man z. B. einerseits Trimethylamin mit Jodäthyl und andererseits Dimethyläthylamin mit Jodmethyl zu Ammoniumjodüren, so müssen die entstehenden Verbindungen, wenn der Salmiak der ersteren Formel entspricht, mit einander identisch sein, da sie dann beide der Formel $N(CH_3)_3(C_2H_5)J$ entsprechen. Sind aber der Salmiak u. die ihm analogen Verbindungen moleculare Aneinanderlagerungen, so müssen zwei verschiedene Substanzen resultiren, die durch die Formeln $N(CH_3)_3 + (C_2H_5J)$ und $N(CH_3)_2(C_2H_5) + CH_3J$ auszudrücken sind, und deren Verschiedenheit unzweifelhaft sein müsste, da die eine einen Complex Jodmethyl, die andere an dessen Stelle ein Molekül Jodäthyl enthielte. Zur Prüfung dieser Fragen wollten die Vff. zunächst Dimethyläthylamin bereiten. Si erwarteten dasselbe durch Einwirkung von reinem Dimethylamin auf Jodäthyl zu erhalten, da man ja allgemein annimmt, dass secundäre Amine durch Einwirkung von secundären in tertiäre übergehen. Dies ist indessen keineswegs allgemein der Fall u. trifft nach den Erfahrungen der Vff. gerade bei den einfachsten Basen nicht immer zu. Lässt man nämlich Dimethylamin (das Vff. nach der Methode von Baeyer und Caro leicht in chemisch reinem Zustande darstellen konnten) auf Jodäthyl einwirken, so erhält man keine nachweisbaren Mengen von Dimethyläthylamin, vielmehr verläuft die Reaction glatt in ganz anderem Sinne. Man erhielt leicht und in anscheinend äquivalenten Mengen zwei Salze, welche sich als die Jodwasserstoffsalze des Dimethylamins und des Dimethyldiäthylammoniums erwiesen. Die Reaction verläuft also nicht in dem erwarteten Sinne:

$$N(CH_3)_2H + JC_2H_5 = N(CH_3)_2C_2H_5.HJ,$$

sondern vielmehr nach der Gleichung:

$$2N(CH_3)_2H + 2JC_2H_5 = N(CH_3)_2H.HJ + N(CH_3)_2(C_2H_5)_2J.$$

Beide so erhaltenen Basen wurden durch genau stimmende Analysen ihrer Platinsalze identificirt. Diese Reaction scheint nicht nur für den gegebenen Fall, sondern auch für andere flüchtige Basen gültig zu sein, da auch bei Einwirkung von Diäthylamin auf Jodmethyl ein ähnliches Verhalten beobachtet wurde, über das die Vff. später genauer berichten werden. Vff. beabsichtigen auch, die Reaction zwischen einigen Jodüren und secundären Aminen mit demselben Alkoholradical zu untersuchen, was jetzt um so interessanter erscheint, da A. W. Hofmann bekanntlich nachgewiesen hat, dass, für die von ihm untersuchten Fälle, das folgende Reactionsschema gilt:

$$NH(C_2H_5)_2 + JC_2H_5 = N(C_2H_5)_3HJ.$$

Die Lösung des Eingangs besprochenen theoretischen Problems werden die Vff. nach diesen Erfahrungen auf einem etwas veränderten Wege anstreben: das oben erwähnte Dimethyldiäthylammoniumjodid (aus Jodäthyl und Dimethylamin) haben dieselben bereits in grösserer Menge rein dargestellt. Sie sind nun beschäftigt, ein Salz von gleicher Zusammensetzung aus reinem Diäthylamin und Jodmethyl darzustellen und die so entstehenden Salze

$$N(CH_3)_2(C_2H_5) + C_2H_5J \text{ und } N(C_2H_5)_2(CH_3) + CH_3J$$

mit einander genau zu vergleichen. Erweisen sich dieselben identisch, so würde dies zu Gunsten der Fünfwerthigkeit des Stickstoffes und der monomolecularen Natur des Salmiaks sprechen, während eine etwaige Verschiedenheit derselben zur Annahme der dimolecularen Natur des Salmiaks oder mindestens zu der Ansicht führen müsste, dass der Stickstoff nicht fünf gleichwerthige Affinitäten besitze, sondern dass zwei derselben in anderer Weise als die drei übrigen chemisch wirksam wären. (Ber. Chem. Ges. 7. 1748.)

gelöst und fortgeführt worden, was nothwendig eine procentische Vermehrung der Proteïnsubstanzen, der Fette und der Aschenbestandtheile herbeiführen musste.

Ein Vergleich mit den vom Vf. erhaltenen Resultaten zeigt dies ganz klar:

| | | Futter | Inhalt des I. u. II. Magens |
|---|---|---|---|
| Rohfaser | | 27,85 p. c. | 36,44 p. c. |
| Stickstoffhalt. | Subst. | 15,75 „ | 19.44 „ |
| Stickstofffr. | Subst. | 48,56 „ | 32,54 „ |
| Asche | | 7,84 „ | 11,58 „ |

Hier ist der Stickstoffgehalt, der Aschengehalt, der Rohfasergehalt vermehrt u. doch hat eine Aufsaugung von verdauter Rohfaser und Proteïn stattgefunden, nur war diese viel geringer wie die Resorption der stickstofffreien Substanzen, weshalb eine procentische Erhöhung eintreten musste.

Diese von vornherein unrichtige Voraussetzung, von der W. ausgeht, verführt ihn dann auch noch zu weiteren falschen Schlüssen. W. vergleicht 2 Kilogrm. Gerstenstroh mit 2 Kilogrm. Panseninhalt; im ersteren sind enthalten 86,2 Grm. Eiweissstoffe, in letzterem 171 Grm.; er rechnet nun von letzteren 25,0 Grm. ab, als muthmaasslichen Gehalt des zugeführten Speichels an stickstoffhaltigen Substanzen. und findet so, dass immer noch 60 Grm. Eiweissstoffe mehr im Pansen enthalten sind als im aufgenommenen Futter; er versucht nun diesen Ueberschuss an Eiweissstoffen zu erklären durch die im Panseninhalte massenhaft vorkommenden Infusorien und durch das abgestossene Pansenepithel. Es ist jedoch kaum zu bezweifeln, dass der Stickstoffgehalt der Infusorien nur aus dem Stickstoffgehalte der Futtermasse stammen kann, dieser also dadurch nicht vermehrt werden kann; die Annahme, dass das Pansenepithel 60 Grm. Eiweissstoffe ausmachen könnte, wird schon durch die einfache Betrachtung widerlegt, dass alsdann die tägliche Abschuppung an Pansenepithel in ihrem Stickstoffgehalte $^1/_2$ Pfd. Fleisch entsprechen würde. Dies ist aber nicht anzunehmen; man wird vielmehr mit ziemlicher Gewissheit behaupten können, dass, wenn überhaupt, nur eine unbedeutende Erhöhung des Eiweissgehaltes durch das abgeschuppte Pansenepithel eintreten kann. Die Erklärung für den hohen Eiweissgehalt ist die, dass wahrscheinlich nur eine äusserst geringe Resorption von Eiweissstoffen im Pansen stattgefunden hat*, dass aber eine sehr bedeutende Menge von stickstofffreien Substanzen und von Rohfaser gelöst worden ist, wodurch die procentische Erhöhung der übrigen Bestandtheile hervorgerufen worden ist.

Nimmt man z. B. an, 1 Kilogrm. Panseninhalt entspräche 2 Kilogrm. Gerstenstroh, so hätte man

| | Gerstenstroh | Panseninhalt |
|---|---|---|
| N-haltige Subst. | 86,2 Grm. | 80,6 Grm. |
| Fett | 38,2 „ | 30,4 „ |
| Asche | 130,6 „ | 130,7 „ |
| N-freie Substanz | 871,8 „ | 375,4 „ |
| Rohfaser | 873,2 „ | 382,9 „ |

Es hätte dann mit Ausnahme der Aschenbestandtheile eine Resorption an allen Stoffen stattgefunden und würde dieselbe 50 p. c. der Trockensubstanz betragen, was allerdings sehr beträchtlich wäre.

---

*Dass nur eine sehr geringe Verdauung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Gerstenstrohes stattgefunden hat, würde nichts Auffälliges haben, da ja bekanntlich die Eiweisssubstanz aller stark verholzten Pflanzentheile schwer verdaulich ist; dasselbe würde alsdann freilich auch für die Rohfaser gelten müssen, obgleich dem das in vorliegendem Falle erhaltene Resultat widerspricht.

## II. Labmagen.

| | Inhalt des Labmagens Grm. | Entsprechend Futter Grm. | + secern. — verd. Grm. | in p. c. des Futters p. c. | Dem binnen 24 Stnd. aufgenommenen Futter entspricht: Inh. der 3 erst. Mag. Grm. | Labmag.-Inhalt Grm | es wurde secernirt Grm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 1,891 | 1,891 | | | 38,792 | 38,792 | — |
| $K_2O$ | 0,891 | 1,994 | — 1,103 | — 55,32 | 18,306 | 18,267 | — |
| $Na_2O$ | 1,260 | 0,084 | + 1,176 | +1400,0 | 38,323 | 25,839 | — |
| CaO | 0,524 | 1,293 | — 0,769 | — 59,47 | 14,423 | 10,753 | — |
| MgO | 0,085 | 0,182 | — 0,097 | — 53,30 | 2,126 | 1,734 | — |
| $Fe_2O_3$ | 0,063 | 0,198 | — 0,135 | — 68,18 | 0,694 | 1,284 | + 0,590 |
| $P_2O_5$ | 1,115 | 0,510 | + 0,605 | +118,63 | 19,179 | 22,864 | + 3,685 |
| $SO_3$ | 0,066 | 0,257 | — 0,191 | — 74,32 | 3,041 | 1,365 | — |
| Cl | 1,384 | 0,218 | + 1,166 | +534,86 | 3,227 | 28,395 | + 25,168 |
| Ges.-Asche | 6,95 | 6,57 | + 0,38 | + 5,78 | 137,01 | 142,48 | — |
| Rohfaser | 15,16 | 23,32 | — 8,16 | — 34,99 | 426,71 | 310,92 | — |
| N-fr. S. + Fett | 20,72 | 40,67 | —19,95 | — 49,05 | 389,24 | 424,97 | + 35,73 |
| N-halt. Subs. | 13,61 | 13,18 | + 0,43 | + 32,62 | 230,93 | 279,22 | + 48,29 |
| Organ. Subs. | 49,49 | 77,17 | —27,68 | — 35,87 | 1046,88 | 1015,11 | — |
| Trockensubs. | 56,44 | 83,75 | —27,31 | — 32,61 | 1183,89 | 1157,59 | — |
| Wasser | 589,84 | 159,11 | +430,73 | — | 10368,23 | 12100,00 | +1731,87 |

Von den anorganischen Bestandtheilen hat der Kalk, die Magnesia und die Schwefelsäure eine bedeutende weitere Verminderung erlitten, unbedeutend ist die Verminderung beim Kali; von dem in den ersten 3 Magen ausgeschiedenen Natron ist im Labmagen ein sehr beträchtlicher Antheil resorbirt worden; dagegen ist noch weiterhin Phosphorsäure und hier auch in sehr bedeutender Menge Chlor secernirt worden. Von den organischen Bestandtheilen ist nur Rohfaser noch weiter resorbirt; während sowohl stickstofffreie Extractivstoffe wie stickstoffhaltige Substanzen aus dem Blute in die Verdauungsmasse zurückgetreten sind.

Es sind binnen 24 Stdn. im Labmagen mehr secernirt als resorbirt worden:

| | |
|---|---|
| Eisen | 0,590 Grm. |
| Phosphorsäure | 3,685 |
| Chlor | 25,168 |
| N-freie Subst. | 25,73 |
| N-haltige Substanz | 48,29 |
| Wasser | 1731,77 |

Man wird also, abgesehen davon, dass auch von anderen Stoffen geringe Mengen secernirt worden sein können, zu behaupten berechtigt sein, dass die im Labmagen secernirte Flüssigkeit sehr stickstoffreich sein muss, ausserdem hauptsächlich Phosphors. und sehr bedeutende Mengen Chlor enthält.

Im Allgemeinen kann man schliessen, dass die Resorption im Labmagen eine geringere als in den drei ersten Magen ist; dass sich dieselbe hauptsächlich auf verdaute Rohfaser und von den anorganischen Bestandtheilen auf Kalk, Magnesia und Schwefelsäure bezieht.

Die im Labmagen befindliche Futtermasse enthält 1,891 Grm. Kieselsäure; binnen 24 Stdn. wird aber 38,792 Grm., also 20,5 Mal mehr, aufgenommen; das Futter hält sich also im Labmagen ungefähr 1,2 Stdn. auf.

## III. Dünndarm.

| | Inhalt des Dünndarmes Grm. | Entsprechend Futter Grm. | + secern. — verd. Grm. | in p. c. des Futters p. c. | Dem binnen 24 Stnd. aufgenommenen Futter entspricht: Labmag.-Inhalt Grm. | Dünnd.-Inhalt Grm. | es wurde secernirt Grm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 3.587 | 3,587 | — | — | 38,792 | 38,792 | |
| $K_2O$ | 2,374 | 3,782 | — 1,408 | — 37,23 | 18,267 | 25,668 | + 7,401 |
| $Na_2O$ | 4,491 | 0.160 | + 4,331 | + 2706,87 | 25,839 | 48,560 | + 22,721 |
| CaO | 1,882 | 2,453 | — 0.571 | — 23 27 | 10,753 | 20,346 | + 9,593 |
| MgO | 0.339 | 0,345 | — 0.006 | — 1,74 | 1,734 | 3,661 | + 1,927 |
| $Fe_2O_3$ | 0.172 | 0,375 | — 0.203 | — 54,13 | 1,284 | 1,866 | + 0.582 |
| $P_2O_5$ | 2,694 | 0,967 | + 1,727 | +178.59 | 22,864 | 29,129 | + 6,265 |
| $SO_3$ | 1,226 | 0,487 | + 0,739 | +151,74 | 1,365 | 13,255 | + 11,890 |
| Cl | 2,008 | 0,415 | + 1,593 | + 38,38 | 28,395 | 21,712 | |
| Gesammtasche | 18,22 | 12,45 | + 5,77 | + 46,34 | 142,48 | 196,98 | |
| Rohfaser | 22,40 | 44,23 | —21,83 | — 49,35 | 310,92 | 242,25 | |
| N-fr. Ss. + Fett | 47,23 | 77,16 | —29,93 | — 38,79 | 424,97 | 510,73 | + 85,76 |
| N-haltige Organ. Ss. | 37,09 | 25,00 | +12.09 | + 48.36 | 279.22 | 401,15 | +121,93 |
| | 106,73 | 146,38 | —39,65 | — 27,09 | 1015,11 | 1154.13 | |
| Trockensubst. | 124,95 | 158,87 | —33,92 | — 21,35 | 1157,59 | 1351,11 | |
| Wasser | 1187,95 | 301.81 | +886,14 | — | 12100,00 | 12847,13 | +747,13 |

Von den anorganischen Stoffen ist nur Chlor resorbirt worden; alle übrigen sind, wenn bei ihnen überhaupt Resorption stattgefunden hat, doch in einer diese weit überwiegenden Menge secernirt worden; in besonders auffallend hoher Menge tritt hier Schwefelsäure auf. Von den organischen Stoffen hat nur eine weitere Resorption der verdauten Rohfaser stattgefunden.

Es sind im Dünndarme binnen 24 Stdn. mehr secernirt als resorbirt worden:

| | |
|---|---|
| Kali | 7.401 Grm. |
| Natron | 22,721 |
| Kalk | 9,593 |
| Magnesia | 1,927 |
| Eisen | 0,582 |
| Phosphorsäure | 6,265 |
| Schwefelsäure | 11,890 |
| Stickstofffr. Subst. | 85,76 |
| Stickstoffhalt. Subst. | 121,93 |
| Wasser | 747,13 |

Diese Secretion vertheilt sich auf drei absondernde Organe: die Leber, die Pankreasdrüse und die Lieberkühn'schen Drüsen des Dünndarmes; wie weit sich jedoch die einzelnen Drüsen an der Grösse dieser Secretion betheiligen, ist schwer zu entscheiden.

Es findet also im Dünndarme nur eine Verdauung und Resorption der Rohfaser Statt; ausserdem wird Chlor resorbirt; während alle übrigen Stoffe in viel höherem Grade von den Drüsen des Dünndarmes secernirt werden.

Die Resorption im Dünndarme ist daher eine sehr geringe, und scheint die Aufgabe des Dünndarmes weniger in einer Aufsaugung zu bestehen, als in einer Absonderung von Verdauungssäften, die die weniger leicht zersetzbaren vegetabilischen Stoffe umwandeln und in Lösung überführen sollen.

Die absolute Menge der Kieselsäure im Dünndarminhalte beträgt 3,587 Grm.; es ist dies der 10,8. Theil der binnen 24 Stdn. im Futter aufgenommenen Menge, hiernach berechnet sich der Aufenthalt des Futters im Dünndarme auf ungefähr 2,2 Stunden. Das Futter passirt also den Dünndarm am schnellsten, da es sich in dem 23 Mtr. langen Kanale nur etwas über 2 Stdn. aufhält.

## IV. Blinddarm.

| | Inhalt des Blind-darmes Grm. | Entsprechend Futter Grm. | + secernirt — verdaut Grm. | In p. c. des Futters p. c. | Dem binnen 24 Stdn. aufgenommenen Futter entspricht Dünnd.-Inhalt Grm. | Blindd.-Inhalt Grm. | Es wurde secernirt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 11,498 | 11,498 | — | — | 38,792 | 38,792 | |
| $K_2O$ | 4,119 | 12,123 | — 8,004 | — 66,02 | 25,668 | 13.895 | |
| $Na_2O$ | 5,076 | 0,514 | + 4,562 | +887,55 | 48,560 | 17,127 | |
| CaO | 6,903 | 7,862 | — 0,959 | — 12,19 | 20,346 | 23,287 | +2,941 |
| MgO | 1,249 | 1,105 | + 0,144 | + 13,03 | 3,661 | 4,213 | +0,552 |
| $Fe_2O_3$ | 0,426 | 1,201 | — 0,775 | — 64 53 | 1,866 | 1,439 | |
| $P_2O_5$ | 3,497 | 3,101 | + 0,396 | + 12,77 | 29,129 | 11.800 | |
| $SO_3$ | 0,812 | 1,562 | — 0,750 | — 48,01 | 13,255 | 2,739 | |
| Cl | 1,920 | 1,329 | + 0,591 | — 44,47 | 21,712 | 6,474 | |
| Gesammtasche | 35,30 | 39,00 | — 3,70 | — 9,49 | 196,98 | 119,09 | |
| Rohfaser | 62,10 | 141,77 | —79,67 | — 56,19 | 242.25 | 209,51 | |
| N-fr.Ss.+Fett | 87,25 | 247,32 | —160,07 | — 64,72 | 510,73 | 294,35 | |
| N-halt. Subst. | 31,80 | 80,14 | —48,34 | — 60,32 | 401,15 | 107,26 | |
| Organ. Subst. | 181,15 | 469,23 | —288,08 | — 61,39 | 1154,13 | 611,12 | |
| Trockensubst. | 216,46 | 509,25 | —292,79 | — 57,49 | 1351,11 | 730,21 | |
| Wasser | 1586,21 | 967,44 | — | — | 12847,13 | 5351,36 | |

Die Resorption im Blinddarme ist eine sehr vollständige, zum Theil grösser als die im ersten und zweiten Magen; es werden alle Aschenbestandtheile resorbirt mit Ausnahme von Kalk und Magnesia, welche noch weiter aus dem Blute ausgeschieden werden; ebenso findet noch eine weitere Resorption der verdauten Rohfaser Statt, so wie der stickstofffreien Extractivstoffe und die nahezu vollständige Aufsaugung der Proteïnsubstanzen, da die Resorption der letzteren im Grimm- und Mastdarme nur noch eine geringe ist.

Secrete, die zur Verdauung beitragen könnten, werden hier wohl nicht mehr ausgeschieden, da der aus dem Blute in den Verdauungskanal übergehende Kalk und Magnesia eher als Excrete anzusehen sind.

Man wird daher wohl mit ziemlicher Sicherheit den Schwerpunkt der Resorption beim Wiederkäuer in den Blinddarm verlegen können. Während in den 4 Magen diejenigen Nahrungsbestandtheile resorbirt werden, die schon durch die Wirkung des Speichels in Lösung übergeführt werden, werden durch die im Dünndarme und Labmagen secernirten Flüssigkeiten die weniger leicht zugänglichen Bestandtheile der Nahrung aufgeschlossen und zur Resorption geeignet gemacht, um dann während des Aufenthaltes im Blinddarme wirklich resorbirt zu werden.

Der Blinddarm enthält 11,498 Grm. Kieselsäure; es ist dies der 3,4. Theil der in 24 Stunden im Futter aufgenommenen; der Aufenthalt im Blinddarme beträgt mithin 7 Stunden.

dicken Tragantschleimes verdickt, aufgedruckt, getrocknet und gesäuert. Die erhaltene Nüance ist (wie auch ein unserer Quelle beigefügtes Druckmuster zeigt) die des gewöhnlichen Chemischblaues; unmittelbar nach dem Drucken oder Färben erscheint sie dunkelviolet, entwickelt sich beim Trocknen und erhält ihren vollen Ton in dem Momente, da die Waare in das Säurebad gelangt. Beim Waschen verliert die Waare sehr wenig an Farbstoff — ein Beweis, dass die Farbe sehr vollkommen auf dem Gewebe befestigt ist. (Bull. de la Soc. de Mulhouse; Polyt. Journ. **214.** 170.)

**G. Noel,** Abkürzung der Belichtungszeit durch *Anwendung besonderer Entwickler.* Vf. ersetzt den Weingeist im Entwickler durch *Holzgeist* und giebt dazu folgende Vorschrift: 300 Grm. Wasser, 8 schwefels. Eisenammon, 15 Eisessig und 15 Grm. Holzgeist; die Verstärkung wird bereitet aus 200 Grm. Wasser, 0,60 Pyrogallussäure, 0,60 Citronensäure u. 0,10 Grm. Holzgeist. Vf. behauptet, dass er durch die Ersetzung des Weingeistes durch Holzgeist, unter sonst ganz gleichen Umständen, die Belichtung von 43 bis 58 Secunden auf 10, 8, 6, selbst 4 Secunden habe reduciren können. Er schreibt die ausserordentliche Wirkung seines Entwicklers dem Umstande zu, dass derselbe sofort die ganze Collodionschicht durchdringe, während der Entwickler mit Weingeist nur an der Oberfläche wirke. (Phot. Arch. **16.** 1.)

**Van Monckhoven,** Ueber einen *Eisenentwickler zur Abkürzung der Belichtungszeit.* Eine Mischung von Eisenvitriol, Essigsäure und Wasser wird mehrere Tage hindurch in einem geschlossenen Gefässe auf 100° erhitzt. Fügt man dem gewöhnlichen Eisenentwickler $^1/_{10}$ seines Volumens von obiger Eisenlösung zu, so wird man finden, dass derselbe nach einem oder mehreren Tagen folgende Eigenschaften besitzen wird: 1. Er gestattet, die Camerabelichtung abzukürzen; 2. das entwickelte Bild ist intensiver; 3. der Entwickler verdirbt nicht nach einigen Tagen, wie der ohne diesen Zusatz bereitete, vielmehr arbeitet er regelmässiger, je älter er wird und ohne Schleier zu erzeugen. (Phot. Arch. **16.** 2.)

**J. Schnauss,** Ueber *Eisencarbolat.* Unter diesem Namen kommt ein Eisenpräparat in den Handel, welches als Entwickler in der Photographie benutzt wird. Nach einer Analyse des Vfs. besteht es aus schwefels. Eisenoxydul und Carbolsäure. Letztere reducirt schon an und für sich das Silbernitrat, und ist daher ihre Zugabe zum Entwickler theoretisch richtig. Ein praktischer photographischer Versuch fiel günstig aus in Bezug auf Empfindlichkeit und Zartheit des Negativs. Die Anwendung der Carbolsäure als Entwickler ist übrigens bereits 1867 von P. J. Kaiser vorgeschlagen, welcher eine Lösung von 25 Grm. Eisenvitriol, 1 Grm. Carbolsäure und 1000 Grm. Wasser empfiehlt. (Phot. Arch. **16.** 2.)

**A. Hirschberg,** Ein geringer *Zusatz von Borax zur Milch beim Buttern* hilft der sich zuweilen zeigenden Unbequemlichkeit ab, dass die Butterkügelchen sich nicht vereinigen oder, wie man es nennt, nicht zusammengehen wollen. (Arch. Pharm. [3] **5.** 522.)

**Ed. Landrin,** Ueber die Fabrication von Papier mittels Gombo (Hibiscus esculentus) und über den industriellen Gebrauch dieser Pflanze. (C. r. **79.** 1132.)

---

## Ueber die Resorption und Secretion der Nahrungsbestandtheile im Verdauungskanale des Schafes,

von

Eugen Wildt.

(Schluss.)

Verfolgt man endlich die Resorption und Secretion der einzelnen Nahrungsbestandtheile auf dem Wege durch den Verdauungskanal, so ist Folgendes festzuhalten:

Das Futter braucht zum Passiren des Verdauungskanales im Ganzen 36 Stdn. (Stohmann, biologische Studien. Hft. I S. 42 und Weiss, Physiologie der Haussäugethiere S. 126.

Die einzelnen Bestandtheile desselben erleiden auf ihrem Wege folgende Veränderungen:

Die Rohfaser erfährt vom I. und II. Magen an successive Verminderung; in dem 1., 2. u. 3. Magen beträgt die Resorption derselben 10,81 p. c., im Labmagen findet eine weitere Resorption von 24,18 p. c., im Dünndarme von 14,36 p. c. und im Blinddarme von 6,48 p. c. Statt; damit scheint die Verdauung beendet zu sein, so dass dieselbe im Ganzen 56,19 p. c. der im Futter enthaltenen Rohfaser beträgt.

Die stickstofffreien Extractivstoffe werden in den drei ersten Magen bis zu 50 p. c. resorbirt, dann aber steigt der Gehalt wieder in Folge der an stickstofffreien Extractstoffen reichen secernirten Verdauungsflüssigkeiten; vom Blinddarme an findet neue Resorption Statt und steigt zum Schluss bis zu 70 p. c.

Die Eiweissstoffe werden ebenfalls schon in den ersten 3 Magen theilweise resorbirt und zwar 14,58 p. c.; dann aber werden so stickstoffreiche Säfte secernirt, dass der Dünndarm 48,36 p. c., also fast die Hälfte mehr Eiweissstoffe enthält als die aufgenommene Nahrung; aber schon im Blinddarme findet die fast vollständige Resorption aller dieser Proteïnsubstanzen Statt; es sind in demselben nur noch 40 p. c. der ursprünglichen Eiweissstoffe enthalten; im Grimm- und Mastdarme findet noch eine geringe weitere Resorption um 6 p. c. Statt, so dass im Ganzen 66 p. c. des im Futter enthaltenen Proteïns verdaut sind.

In Bezug auf die anorganischen Bestandtheile der Nahrung ist Folgendes zu sagen:

Die Kieselsäure scheint im Grimm- und Mastdarme eine geringe Resorption, 8—9 p. c. zu erleiden.

Das Kali wird zunächst bis zu 55 p. c. resorbirt; im Dünndarme findet dann eine geringe Secretion Statt, so dass hier nur noch 37 p. c. fehlen; dann findet von Neuem Aufsaugung Statt; zum Schlusse sind 88,3 p. c. Kali resorbirt.

Ganz anders verhält sich das Natron; dasselbe wird gleich bei Beginn der Verdauung in sehr bedeutendem Maasse secernirt, so dass der Mageninhalt im vorliegenden Falle 21—22 Mal mehr Natron enthält als das aufgenommene Futter; dann findet im Labmagen Resorption um nahezu die Hälfte Statt; im Dünndarme aber wird von Neuem Natron ausgeschieden, so dass jetzt die 27 fache Menge Natron des Futters in der Verdauungsmasse enthalten ist; darauf findet nach u. nach eine ziemlich vollständige Resorption des Natrons Statt.

Der Kalk wird zuerst resorbirt und ist im Labmagen die grösste Menge, 59,47 p. c., resorbirt; dann wird derselbe wieder secernirt, so dass im Blinddarme nur 12 p. c. fehlen; im Mastdarminhalte sind 28 p. c. resorbirt.

Die Magnesia scheint sich dem Kalke vollkommen analog zu verhalten, auch sie wird zuerst resorbirt und ist im Labmagen die grösste Menge, 58,30 p. c., resorbirt; dann wird sie aus dem Blute wieder ausgeschieden, und zwar ist auch hier wie beim Kalk die Ausscheidung im Blinddarme die grösste; es sind im Blinddarme 13 p. c. Magnesia mehr als im Futter enthalten; dann findet Resorption Statt, im Mastdarme sind jedoch wieder 2 p. c. Magnesia mehr als im Futter enthalten.

Für das Eisen ist die Resorption in den ersten 3 Magen am grössten, 82,85 p. c., dann fällt dieselbe, ist im Dünndarme am geringsten, 54 p. c., und steigt darauf noch etwas.

Die Phosphorsäure erleidet zunächst keine Resorption, sondern der Gehalt der Verdauungsmasse an Phosphorsäure steigt, weil phosphorsäurereiche Drüsensäfte sich dem Futter beimengen; im Dünndarme hat der Reichthum an Phosphorsäure seine grösste Höhe erreicht, von jetzt an findet eine Resorption der Phosphorsäure Statt. Der Kreislauf der Phosphorsäure ist also gerade der entgegengesetzte wie der des Kalks; dort, wo die Phosphorsäure in der Verdauungsmasse in reichlicher Menge auftritt, verschwindet der Kalk und die Magnesia, und so umgekehrt.

Die Schwefelsäure wird zunächst resorbirt und ist die Resorption im Labmagen die grösste, 74 p. c.; im Dünndarme findet dann plötzlich eine sehr bedeutende Secretion Statt, worauf wieder Resorption der Schwefelsäure folgt.

Das Chlor wird in den 3 ersten Magen theilweise resorbirt, 28 p. c., im Labmagen aber findet eine sehr beträchtliche Secretion Statt. Während sich die Phosphorsäure sowohl in den 4 Magen als auch im Dünndarme an dem Verdauungsprocesse zu betheiligen scheint, spielt hierbei das Chlor oder vielmehr die Salzsäure nur im Labmagen eine hervorragende Rolle.

Die Resorption oder Secretion der Gesammtasche ist abhängig von der grösseren oder geringeren Ausscheidung der einzelnen Mineralbestandtheile. Im Dünndarme, wo sich an dem Verdauungsprocesse eine sehr bedeutende Menge von anorganischen Stoffen betheiligt, ist daher der Aschengehalt ein um 46 p. c. höherer als im Futter; zum Schlusse sind 41 p. c. Mineralbestandtheile resorbirt.

Auf ein Theil Kieselsäure kommen im

| | Heu | 3 ersten Magen | Labmagen | Dünndarm | Blinddarm | Grimmdarm | Mastdarm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_2O$ | 1,0544 | 0,4719 | 0,4709 | 0,6617 | 0,3582 | 0,3051 | 0,1233 |
| $Na_2O$ | 0,0447 | 0,9879 | 0,6661 | 1,2518 | 0,4415 | 0,2250 | 0,0613 |
| CaO | 0,6838 | 0,3718 | 0,2772 | 0,5245 | 0,6003 | 0,4785 | 0,4930 |
| MgO | 0,0961 | 0,0548 | 0,0447 | 0,0944 | 0,1086 | 0,0830 | 0,0979 |
| $Fe_2O_3$ | 0,1045 | 0,0179 | 0,0331 | 0,0481 | 0,0371 | 0,0286 | 0,0365 |
| $P_2O_5$ | 0,2697 | 0,4944 | 0,5894 | 0,7509 | 0,3042 | 0,2656 | 0,2480 |
| $SO_3$ | 0,1359 | 0,0784 | 0,0352 | 0,3417 | 0,0706 | 0,0660 | 0,0574 |
| Cl | 0,1156 | 0,0832 | 0,7320 | 0,5597 | 0,1669 | 0,1090 | 0,0200 |
| Ges.-Asche | 3,472 | 3,532 | 3,673 | 5,078 | 3,070 | 2,407 | 2,050 |
| Rohfaser | 12,334 | 11,000 | 8,015 | 6,245 | 5,401 | 5,401 | 5,401 |
| N-fr. S. + Fett | 21,506 | 10,034 | 10,955 | 13,166 | 7,588 | 6,422 | 7,000 |
| N-halt. Subs. | 6,975 | 5,953 | 7,198 | 10,341 | 2,765 | 2,648 | 2,353 |
| Organ. Subs. | 40,815 | 26,987 | 26,168 | 29,752 | 15,754 | 14,471 | 14,754 |
| Trockensubs. | 44,287 | 30,519 | 29,841 | 34,830 | 18,824 | 16,878 | 16,804 |
| Wasser | 84,14 | 267,28 | 311,92 | 331,18 | 137,95 | 99,63 | 39,66 |

(Journ. f. Landw. 22. 1; vom Vf. mitgetheilt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Verbindungen von Alkaloiden mit Aceton**, von Max Konrad. 1. *Strychninaceton-Verbindungen.* Monochloraceton wurde durch Einleiten des galvanischen Stromes in ein Gemenge von Aceton und Salzsäure dargestellt. Das sich abscheidende Oel wurde von der wässerigen Flüssigkeit mittels eines Scheidetrichters getrennt und durch wiederholte Fraction ein bei 118° bis 119° C. übergehendes reines Product von Monochloraceton erhalten. — 10 Grm. fein gepulvertes reines Strychnin wurden mit 2,5 Grm. Monochloraceton und Alkohol in einer verschlossenen Glasröhre längere Zeit auf 130—140° C. erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine krystallinische Masse aus. Die Röhre wurde geöffnet, wobei sich kein besonderer Druck beobachten liess. Die Substanz wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol durch Erwärmen entfernt, dann das unzersetzte Strychnin von der neuen Verbindung durch Filtration getrennt. Die Lösung wurde mit Ammoniak versetzt, um das durch theilweise Zersetzung des Monochloracetons entstandene salzsaure Strychnin zu fällen. Es wurde filtrirt, das Filtrat eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen u. diese Operation mehrmals wiederholt, um so den entstandenen Salmiak von der Substanz zu trennen. Die dunkelgefärbte Lösung wurde durch Thierkohle zu entfernen gesucht, was aber keineswegs gelang, da dieselbe die Strychninverbindungen zurückhält, was nur durch grossen Zusatz von heissem Alkohol verhindert wird, wobei aber auch die Farbstoffe wieder in Lösung gehen. So konnte nur durch oftmaliges Umkrystallisiren erst nach geraumer Zeit eine vollkommen reine Substanz erhalten werden. Die reine Substanz besteht aus weissen büschelförmigen Krystallen von asbestartigem Glanze. Aus conc. Lösung krystallisirt sie in Form von Sphärokrystallen. Sie ist sehr leicht löslich in warmem, weniger in kaltem Wasser. (Bei 15° enthält eine gesättigte Lösung 6,5 p. c. wasserfreie Substanz.) Sie ist ferner löslich in absolutem Alkohol, sowie in Amylalkohol, unlöslich in Aether, durch den sie aus der alkoholischen Lösung gefällt wird. Die Analyse ergab ein Resultat, wie es zu erwarten war. Strychnin vereinigte sich mit Monochloraceton nach der Gleichung:

$$CH_3Cl.CO.CH_3 + C_{21}H_{22}N_2O_2 = C_{21}H_{22}N_2O_2.ClH_2.CO.CH_3.$$

Dieses *Strychninchloraceton* wird in seiner wässrigen Lösung weder durch die fixen Alkalien noch durch Ammoniak gefällt. Chroms. Kali und conc. Schwefelsäure geben mit der Verbindung dieselbe violette Färbung wie mit Strychnin selbst, wahrscheinlich aber geht durch conc. Schwefelsäure eine tiefeingreifende Zersetzung vor sich, es entwickelt sich dabei ein Gas (Kohlensäure) und wird wohl zunächst Strychnin zurückgebildet werden. Durch Platinchlorid entsteht selbst in sehr verdünnten Lösungen ein gelber krystallinischer Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Er hat die Zusammensetzung $(C_{24}H_{27}N_2O_3Cl)_2PtCl_4 + 2aq$. Platincyankalium erzeugt ebenfalls einen krystallinischen Niederschlag. Mit Salpetersäure erhält man gelbgefärbte nadelförmige Krystalle, die nicht näher untersucht wurden. Jodkalium gibt Anfangs einen amorphen, braunen Niederschlag, der sich später in hellgelb gefärbte Schuppen umwandelt. — *Strychninacetonsulphat* wird erhalten, wenn man die Chlorverbindung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Aus der warmen conc. Lösung scheiden sich dann Krystallnadeln in kugelförmigen Aggregaten aus. Bei Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure bildet sich beim Eindampfen ein saures Salz von der Zusammensetzung: $2(C_{24}H_{27}NO_3NOSO_3OH)+3aq$. Das Strychninacetonsulhpat erhält man auch noch, wenn man die Chlorverbindung mit schwefelsaurem Silber versetzt; es scheidet sich dann Chlorsilber ab und das überflüssig zugesetzte Silber wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme Lösung gefällt. Wird die Schwefelsäure dann durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser entfernt, so erhält man die *Hydroxylverbindung von Strychninaceton*, $C_{31}H_{32}NO_3N.HC.CH_1.CO.CH_3$. Sie ist undeutlich krystallinisch, wird durch Ammoniak nicht gefällt, zeigt mit conc. Schwefelsäure und chromsaurem Kali die für Strychnin charakteristische violette Färbung. Hieran knüpft Vf. einige Mittheilungen über die physiologischen Wirkungen.

2. *Morphinaceton.* 5 Grm. Morphin wurden mit der entsprechenden Menge Monochloraceton und Alkohol zusammengebracht und bis 120° erhitzt. Es entstand eine rothgefärbte Flüssigkeit, die Lösung wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol abgedampft und hernach Ammoniak zugesetzt und durch Erwärmen das entstandene salzsaure Morphin vollständig gefällt. Alsdann wurde zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol wie beim Strychnin das entstandene Chlorammonium von der neuentstandenen Verbindung getrennt. In der dunkelbraunen alkoholischen Lösung zeigten sich nun unter dem Mikroskope eigenthümliche Krystalle von ineinandergeschachtelten vierseitigen Säulen. Dieselben sind ebenfalls in Wasser und Alkohol löslich und werden durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt, wobei sich aber noch eine harzige Masse abscheidet, welche die Krystalle einschliesst. Vf. hat auch versucht, durch Fällung mittels Platinchlorid und Zersetzen des erhaltenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff eine reine Substanz zu erhalten; allein es gelang nicht, einen für die Verbrennung hinlänglich reinen Körper zu erhalten. Auch das Platinsalz ergab 2 p. c. zuviel. Thierkohle erwies sich zur Reinigung der Lösung ebenso untauglich wie beim Strychninaceton, es wird nämlich die Base zurückgehalten und kann nur durch Kochen mit Alkohol wieder von der Thierkohle getrennt werden, wobei aber auch zugleich die Farbstoffe wieder in Lösung gehen. Am besten kommt man wohl zum Ziele, wenn man die Chlorverbindung mit schwefelsaurem Silber fällt, die in Lösung befindliche schwefelsaure Verbindung mit Barytwasser fällt, wodurch man eine krystallinische Verbindung erhält, die nicht mehr so dunkel gefärbt ist und wohl auch durch oftmaliges Fällen mit Aether aus der alkoholischen Lösung noch rein zu erhalten wäre. Zu bemerken ist, dass diese Substanz auch in Alkohol löslich ist.

3. *Chininaceton.* Dieselben Versuche wurden zum Schlusse noch mit Chinin ausgeführt und dabei ebenfalls kein günstiges Resultat erhalten, was aber hier um so mehr zu erwarten war, als die Chininverbindungen ohnehin schwer krystallisiren. Doch zeigte sich im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie bei den früheren Versuchen; es wurde ebenfalls eine wässrige Lösung erhalten, die durch Ammoniak nicht gefällt wurde u. s. w. Obgleich also keine Analysen von den betreffenden Chinin- und Morphinaceton-Verbindungen gemacht werden konnten, so ist doch wohl kein Zweifel, dass dieselben ganz den Strychninacetonverbindungen analog zusammengesetzt sind, zu welcher Annahme ausser der Darstellungsweise noch die diesen Basen zukommenden Eigenschaften berechtigen.

4. *Strychninacetylverbindungen.* Wichtiger schien dem Vf. noch die Untersuchung, ob ausser dem Glykolchlorhydrin, der Monochloressigsäure und dem Monochloraceton auch andere Substanzen mit Strychnin in Verbindung treten könnten. Es wurden daher 5 Grm. Strychnin mit einer entsprechenden Menge von Acetylchlorür, $CH_3.COCl$, versetzt und in einer Röhre eingeschmolzen, dann bis auf 130° erhitzt, wobei aber in Folge des starken Druckes mehrmals die Röhre platzte. Doch gelang es, die Einwirkung auch ohne Beschädigung der Röhre zu Ende zu bringen. Da aber das Acetylchlorür nicht ohne chemische Einwirkung sich mit Alkohol mischen lässt, so kam es nicht vollständig mit Strychnin, das sich zusammenballte, in Berührung, weshalb beim Lösen in Wasser viel unzersetztes Strychnin zurückblieb. In Lösung befindet sich nun ausser der neu entstandenen Verbindung auch essigsaures und salzsaures Strychnin, welche Salze durch Ammoniak gefällt werden können Nach der Entfernung der Essigsäure durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure und Eindampfen wird der Salmiak noch durch absoluten Alkohol von der Strychninacetylchlorür-Verbindung getrennt. Die in Lösung befindliche Substanz kann durch öfteres Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Sie krystallisirt deutlich würfelförmig, zeigt mit conc. Schwefelsäure und chromsaurem Kali ebenfalls die den Strychninverbindungen eigenthümliche violette Färbung. Mit Platinchlorid wird die Lösung krystallinisch gefällt und die Analyse ergab die Formel: $(C_{21}H_{22}NO_2NClOC—CH_3)_2PtCl_4$. Dieser Körper scheint durch Ammoniak wieder in einen dem von

Römer dargestellten Glykolylstrychnin analogen überzugehen. Doch sollen weitere Mittheilungen hierüber später erfolgen. Bemerkt sei nur noch, dass, wenn man das Chlor aus dieser Verbindung ähnlich wie bei den übrigen durch Hydroxyl ersetzen könnte, eine dem Brucin isomere Base oder vielleicht Brucin selbst erhalten würde, nach dem Vorgange:

$$C_{21}H_{22}NO_2N.ClCO.CH_3 + KOH = C_{21}H_{21}NO_2N.CHCO.CH_3 + KCl.$$

Wenn es Brucin selbst wäre, so könnte die von Strecker (C.-Bl. 1854. 652) angegebenen Zersetzung dieses Körpers durch Salpetersäure in Salpetrigsäure-Methyl und Oxalsäure leicht erklärt werden. Vf. behält sich die Untersuchung hierüber noch vor.

*Theoretische Bedeutung dieser Versuche.* Zum Schlusse dieser Arbeit macht Vf. noch einige Bemerkungen über die *Fünfwerthigkeit des Stickstoffs*, da gerade das Verhalten der Nitrile gegen Monochloraceton, Monochloressigsäure und Glykolchlorhydrin dazu besondere Veranlassung giebt. Es erhebt sich nämlich die Frage, ob der Stickstoff in diesen Verbindungen dreiwerthig oder fünfwerthig ist, ob diese Körper Molecular- oder Atomverbindungen sind. In der vor Kurzem erschienenen Abhandlung über Molecularverbindungen nach festen Verhältnissen von Professor Alexander Naumann ward sehr schlagend auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich der Unterscheidung zwischen Molecular- und Atomverbindungen entgegenstellen, indem sowohl die Fähigkeit eines doppelten Austausches, als auch die Beständigkeit der Verbindung etc. keineswegs blos den Atomverbindungen zukommen. Trotz aller dieser Schwierigkeiten könnte aber noch das chemische Verhalten hierüber Aufklärung verschaffen. Wäre z. B. das von Römer dargestellte salzsaure Glykolylstrychnin eine Molecularverbindung von Monochloressigsäure und Strychnin, so wäre zu erwarten, dass durch Ammoniak und Monochloressigsäure wie gewöhnlich Glykokoll entstünde, was dann ebenfalls mit Strychnin in molecularer Verbrndung bleiben könnte, während doch in der That sich Glykolstrychnin, das Anhydrid einer Ammoniumbase, wie Strecker sich ausdrückt, bildet. Ueberhaupt wäre es schwierig, bei Annahme von Molekularverbindungen in diesen Fällen sich Rechenschaft zu geben über das verschiedene chemische Verhalten der einzelnen Bestandtheile dieser Verbindungen, was bei der Annahme des fünfwerthigen Stickstoffes und von Atomverbindungen keine so grossen Schwierigkeiten haben dürfte. Allerdings müssen diese Verhältnisse noch genauer studirt werden; immerhin hat es aber schon jetzt einige Berechtigung auf dieses Unterscheidungsmerkmal zwischen Molecular- und Atomverbindungen hinzuweisen. (Mittheilungen aus Hilger's Chem. Laborat. von Hilger und Niet, Würzburg, 1873. 1.)

**Ueber die Verwerthung der Schwefelkies-Rückstände auf Eisen**, von P. W. Hofmann. Der Schwefelkies ist jetzt bekanntlich fast der alleinige Rohstoff für die Schwefelsäurefabrication, und in Deutschland sind es die weit bekannten Gruben bei Meggen, mit denen sämmtliche Schwefelsäurefabriken dieses Landes in mehr oder weniger engem Verkehre stehen. Das in dem Schwefelkies enthaltene Eisen geht bis jetzt für die Industrie gänzlich verloren. Der Graf von Landsberg-Velen und Gemen, der Hauptbetheiligte der grössten der bei Meggen befindlichen Gruben, hat nun den Vf. in die Lage versetzt, in seiner jetzigen Stellung nach allen Richtungen hin Versuche über diesen Gegenstand anstellen zu können. Das Resultat seiner Versuche veröffentlicht der Vf. jetzt in der Hoffnung, dass auch Andere sich für die Verwerthung der Schwefelkiesrückstände auf Eisen interessiren und ihm bei den weiteren Versuchen hülfreiche Hand leisten werden.

In Meggen werden annähernd täglich 100 Waggons Schwefelkies, entsprechend 70 Waggons Eisenstein à 40 p. c. Eisen, gefördert. Rechnet man den Centner Eisenstein nur zu 5 Sgr., so entspricht dies doch einem jährlichen Werthe von über 350000 Thlr. Abgesehen nun von diesem Gewinne würde die Verwerthung der Kiesrückstände schon deshalb von grossem Nutzen sein, weil die Abbrände sich in den Fabriken oft in solchen Massen aufhäufen, dass nur schwierig das nöthige Terrain zu ihrer Lagerung beschafft werden kann. Ausserdem erheischen die Rückstände grosse Vorsichtsmaassregeln; sie müssen in tiefe Löcher verscharrt und mit Erde bedeckt werden; sonst löst sich durch den Regen der sich fortwährend bildende Eisenvitriol auf und kann für die nächste Umgebung und die benachbarten Flüsse von dem schädlichsten Einflusse sein.

Die Versuche zur Verarbeitung der Kiesrückstände auf Eisen haben bisher wenig Erfolg gehabt. Der stets in ziemlicher Quantität zurückbleibende Schwefel machte das Eisen fast zu allen Zwecken unbrauchbar. Es ging nun zuerst das Bestreben der Chemiker dahin, den Schwefel aus den Rückständen vollständig zu entfernen, und zwar durch lange anhaltendes Glühen bei starkem Luftzutritte.

Der Vf. hat diese Versuche unter den günstigsten Bedingungen wiederholt, aber stets gefunden, dass der Schwefel sich aus den Rückständen der Meggener Kiese besonders schwer entfernen liess, und zwar viel schwieriger, als aus allen ihm sonst vorgekommenen Abbränden. Er vermuthete daher eine ganz verschiedene Zusammensetzung und unterwarf die Rückstände einer chemischen Analyse, und diese ergab ausser Schwefel, Eisen, Selen, Arsen, Blei, Quecksilber und Thallium ganz beträchtliche Quantitäten von Zink in Form von Zinkblende; verschiedene Proben enthielten über 6 p. c. Zink. Die Gegenwart dieses Metalles erklärt nun die Schwierigkeit des Austreibens der letzten Procente von Schwefel. Das Schwefeleisen entlässt bei höherer Temperatur und bei Luftzutritt leicht sämmtlichen Schwefel in Form von schwefliger Säure: die Blende dagegen verwandelt sich zuerst in schwefelsaures Zinkoxyd, welches sich nur in sehr hoher Temperatur zersetzt.

Es ist gerade diese schwierige Zersetzung des schwefelsauren Zinkoxydes die Ursache, dass fast

sämmtliche Zinkhütten, welche Blende auf Zink verarbeiten, den Schwefel nicht in Form von Schwefelsäure gewinnen. Direct. R. Haszenclever in Stolberg bei Aachen hat zur Röstung der Blende ganz eigenthümliche Oefen construirt (beschrieben Pol. C.-Bl. 1873. S. 36 u. f.); die darin erzeugte hohe Temperatur ist der Abröstung sehr günstig. In Lethmathe sind augenblicklich vier derartige Oefen im Bau begriffen, und die nächste Zukunft wird es lehren, unter welchen Umständen die Zinkblende sich auf Schwefelsäure verarbeiten lässt.

Was nun die Abbrände des Schwefelkieses betrifft, so lag, nachdem constatirt worden war, dass das Zink den Schwefel als schwefelsaures Zinkoxyd zurückhält, der Gedanke nahe, den schädlichen Körper durch Auslaugen mit Wasser zu entfernen. Diese Operation konnte mit der grössten Leichtigkeit und ohne grosse Kosten ausgeführt werden; allein man erhielt im Grossen eine Lösung von schwefelsaurem Zink, mehr oder weniger verunreinigt durch schwefelsaures Eisen. Den Zinkvitriol und den Eisenvitriol von einander zu trennen, war praktisch unmöglich. Da zeigten dann Versuche im Laboratorium, dass alle Schwierigkeiten mit Leichtigkeit umgangen werden können, und zwar dadurch, dass man den Laugen für jedes darin enthaltene Aequivalent Schwefelsäure ein Aequivalent Kochsalz zusetzt. Sind die Laugen concentrirt, und werden dieselben auf 30° erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten eine prachtvolle Krystallmasse von Glaubersalz und zwar in solcher Quantität aus, dass durch diese Ausbeute sämmtliche Unkosten gedeckt werden. Die Lösung enthält Chlorzink mit einem mehr oder weniger grossen Gehalte an Kochsalz, ausserdem Eisen- und Zinkvitriol und schwefelsaures Natron. Als der Vf diese Laugen durch Abdampfen concentrirte, schieden bei etwa 50°B. sämmtliche Salze sich aus, und es blieb nur reines Chlorzink in Lösung. Dieses Chlorzink wird nun in Wocklum fabrikmässig gewonnen und zum Preise von etwa $2^1/_2$ Thlr. pro Centner in den Handel gebracht.

Durch das Auslaugen der Abbrände und die nachherige Behandlung der Laugen mit Kochsalz werden also zwei Producte erhalten, welche in jeder beliebigen Quantität mit Leichtigkeit abgesetzt werden können. Vom Glaubersalze, welches man auch durch Erhitzen in Sulphat überführen kann, versteht sich dies von selbst. Chlorzink dient, ausser zu einigen anderen Zwecken, hauptsächlich zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen; es kann auch leicht durch Kalk in Zinkoxyd übergeführt werden, welches dann durch Glühen mit Kohle metallisches Zink liefert.

Was nun die Verwerthung der Abbrände auf Eisen betrifft, so fand der Vf., als er dieselben nach einigen Tagen aus den Auslaugegefässen entfernte, dass sie zum grossen Theile in Staub zerfallen waren, dass sich aber auch Stücke darunter befanden, die noch grosse Quantitäten von Schwefel enthielten und fast so hart wie vor dem Abrösten waren. Er trennte die Stücke vom Staube durch einfaches Durchwerfen durch ein Sieb und constatirte, dass der Staub fast schwefelfrei war. Der Meggener Kies zeigt also die für seine Verwerthung auf Eisen sehr wichtige Erscheinung, dass alle wohl ausgebrannten Stücke sich aufblähen und zerfallen, alle noch Schwefel enthaltenden Stücke dagegen in einer compacten Masse verharren, so dass eine Scheidung leicht auszuführen ist.

Die Verwerthung der Schwefelkies-Rückstände auf Eisen wird nun — um das Gesagte kurz zusammenzufassen — auf folgende Weise ausgeführt: Die Abbrände werden methodisch der Auslaugung mit Wasser von etwa 40° unterworfen, den Laugen für jedes Aequivalent der darin enthaltenen Schwefelsäure ein Aequivalent Kochsalz zugesetzt, das sich bildende Glaubersalz durch Erkalten entfernt, die Mutterlauge zur Fabrication von Chlorzink auf 54°B. eingedampft, die Abbrände aus den Auslaugekästen entfernt, zum Trocknen einige Tage an der Luft liegen gelassen und dann durch Sieben das noch schwefelhaltige Material von dem schwefelfreien getrennt.

Das beschriebene Verfahren beschränkt sich nicht mehr auf Laboratoriumsversuche, sondern es sind in Wocklum mehrere Tausend Centner von Abbränden nach demselben behandelt, und das erhaltene Glaubersalz und Chlorzink in Quantitäten von mehreren Hundert Centnern zu gutem Preise verkauft worden. Wenn mit den Abbränden selbst noch keine Versuche im Hohofen gemacht worden sind, so hat dies hauptsächlich seinen Grund in dem theuern Transporte des Materiales, da Wocklum von der nächsten Eisenbahnstation mehrere Meilen entfernt ist. In wenigen Monaten wird übrigens die neue Fabrik des Grafen von Landsberg in unmittelbarer Nähe der Station Grevenbrück dem Betriebe übergeben, und der Vf. wird dann den Herren, welche sich für diesen Gegenstand interessiren, gern das nöthige Rohmaterial zur Verfügung stellen, damit sie selbst in ihren Hohöfen aus den Abbränden Roheisen produciren und sich von der Güte desselben überzeugen können. (Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. **18**. 522; Pol. C.-Bl. **28**. 1477.)

# Technische Notizen.

**Neues über das Degummiren der Seide.** Bekanntlich wurde die Seide bisher, in Säcke eingesteckt, in einem Seifenbade ausgekocht. Da man fand, dass dieses Verfahren unter Umständen den Glanz der Seide beeinträchtigt, so wurde das Abkochen in grösseren Färbereien längere Zeit so vorgenommen, dass man die Seide mit einer starken Lösung von Marseiller Seife imprägnirte und dann in einem dazu eingerichteten Kessel dämpfte. Die mit Seife imprägnirte Seide wurde auf einem Gestell, welches wagerechte Stöcke trug, aufgehängt, das Gestell, wenn es ganz behängt war, mit Hülfe von Rädern auf Schienen in den Kessel hineingefahren, der Kessel seitlich verschlossen, und nun Dampf zugelassen. Man konnte die Spannung des Dampfes und damit die Temperatur reguliren, und lange Zeit war man mit dieser Art des Auskochens zufrieden. Jetzt hat man auch diese Methode verworfen und ist zu der allereinfachsten Art des Degummirens der Seide zurückgekehrt. Die kostspieligen Kessel sind aus diesem Grunde aus den Färbereien entfernt. Man behandelt die Seide jetzt folgendermaassen: Man kocht sie gar nicht mehr aus, sondern zieht die Seide einfach auf zwei Seifenbädern aus. Man stellt die Seide auf ein kochendes Seifenbad, welches pro Pfund Seide $^1/_4$ Pfund Seife enthält, und setzt sie auf dem Bade auf Stöcken so lange durch, bis der Bast heruntergegangen ist. Man zieht nun um und bringt diejenige Seite, welche bisher dem Stocke zunächst lag, nach aussen, um auch diese vollkommen abziehen zu lassen. Dann wird die Seide herausgenommen und auf ein frisches Seifenbad gestellt, welches pro Pfund Seide 6 Loth Seife enthält. Man setzt die Seide auf diesem Bade $^1/_4$ Stunde lang durch, zieht wieder um und setzt noch einige Male um. Die Seide ist damit fertig degummirt. Das zweite Seifenbad bleibt für die nächsten Operationen stehen und wird für diese durch Zusatz von 10 p. c. der zuerst angewendeten Seifenmenge aufgebessert. So einfach dieses Verfahren ist, so hat man doch gefunden, dass die Seide nach demselben glatter wird und nicht wellig ausfällt, wie dies oft durch das Auskochen geschieht. Auch ist der Glanz, welchen die Seide dadurch erhält, ein bedeutend höherer. (Reimann's Färber-Ztg. 1874. Nr. 39.)

**Verfahren, brennendes Petroleum durch Chloroform zu löschen.** Ein Apotheker in Antwerpen hat gefunden, dass Petroleum- und andere brennbare Dämpfe durch Vermischung mit Chloroformdämpfen ihre Entzündbarkeit verlieren. Wird z. B. in ein flaches Gefäss 1 Lit. Petroleum gegossen, so dass es ein Cmtr. über den Boden des Gefässes steigt und eine Fläche von ungefähr 10 □Dmtr. bedeckt, das Petroleum entzündet und, wenn die Flamme sich über die ganze Bodenfläche ausgebreitet hat, in der Mitte derselben eine Quantität von ca. 50 C.-C. Chloroform gegossen, so erlischt die Flamme sofort. Das Chloroform beträgt hier $^1/_{20}$ des Petroleums und braucht sogar nur $^1/_{80}$ zu betragen. Der Entdeker dieses Verhaltens schlägt vor, dasselbe zum Löschen von Petroleumbränden anzuwenden und zu diesem Zwecke in Petroleummagazinen, sowie auf Schiffen, welche Petroleum führen, Chloroform vorräthig zu halten. Der hohe Preis des Chloroforms erscheint vielleicht auf den ersten Blick als ein Hinderniss der Anwendung dieses Verfahrens; allein die Kosten der Anschaffung selbst eines grösseren Quantums dieser Flüssigkeit sind gegen den Werth eines ganzen Magazins oder einer Schiffsladung doch nur sehr gering. Möglicher Weise bringt übrigens der Vierfach-Chlorkohlenstoff, welcher durch Reaction von Chlor auf eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff im Grossen verhältnissmässig billig herzustellen sein dürfte, dieselbe Wirkung hervor. (Gewerbebl. aus Württemberg 1874. Nr. 33.)

**Bleichen von Knochen und Elfenbein durch Terpentinöl,** nach Clorez. Das von Clorez angegebene Verfahren wurde im Jardin des Plantes zu Paris zufällig aufgefunden. Man hatte Knochen in Terpentinöl eingetaucht, um sie zu entfetten, und sie dann wegen ihres unangenehmen Geruches ausserhalb des Laboratoriums hingestellt. Nach einigen Tagen waren diese Knochen nicht blos entfettet, sondern ihr cadaveröser Geruch war auch verschwunden und zugleich waren sie blendend weiss geworden. Dasselbe Verfahren, bei Elfenbein angewendet, liefert ebenfalls eine vollständige Bleichung. Eine 3 bis 4 Tage lang dauernde Exposition desselben an der Sonne, während es sich in Terpentinöl (rectificirtem oder gewöhnlichem) befindet, ist zur Erreichung dieses Zweckes hinreichend; im Schatten ist etwas mehr Zeit nöthig. Man muss die zu bleichenden Gegenstände auf kleine Böcke von Zink legen, welche sie einige Millimeter über dem Boden des Glaskastens, in welchem man sie der Einwirkung des Terpentinöles aussetzt, erhalten. Das Terpentinöl wirkt als Oxydationsmittel; das entstehende Oxydationsproduct ist eine flüssige Säure, welche sich in dünner Schicht auf dem Boden des Kastens ansammelt und die Elfenbeingegenstände angreifen würde, wenn sie in dieselbe eintauchen würde. Diese Wirkung des Terpentinöles, welche dasselbe auch auf Holz und Kork ausübt, beruht nach Hager auf Ozonbildung, und die entstehende Säure ist wohl hauptsächlich Essigsäure und Ameisensäure. (Pharm. Centralh. 15. 399.)

**Die 81 Tons-Kanone zu Woolwich.** Vor etwa 2 Jahren wurde zuerst in Woolwich die Herstellung einer Kanone von 35 Tons Rohrgewicht versucht, welche scherzweise den Namen „Woolwich infant" erhielt. Seitdem sind eine Anzahl solcher Kanonen, mit dem erhöhten Gewichte von 38 Tons, hergestellt, und die neuen englischen Panzerschiffe, wie die Devastation, damit armirt

worden. Gegenwärtig nun ist man aber in Woolwich beschäftigt, eine weit gewaltigere Waffe herzustellen, nämlich eine Kanone von 81 Tons Rohrgewicht, gegenüber welcher allerdings die 38 Tons-Geschütze sehr kindlich aussehen werden. Dieselbe soll als Modell für die Bewaffnung des im Bau begriffenen Panzerschiffes „Inflexible" dienen. Die neue Kanone soll eine totale Rohrlänge von 27 Fuss (8,23 Mtr.) erhalten. Die Länge der Bohrung beträgt 24 Fuss und das Kaliber vorerst 14 Zoll (356 Mmtr.); es ist aber darauf Rücksicht genommen, dasselbe durch Ausbohren der hinreichend stark angeordneten centralen Stahlröhre auf 16 Zoll (406 Mmtr.) erweitern zu können, falls dies wünschenswerth erscheint. Die Art der Züge ist noch nicht bestimmt, sondern es soll zu diesem Behufe erst das Resultat der gegenwärtig mit den 38 Tons-Geschützen im Gange befindlichen Versuche abgewartet werden. Die Schildzapfen sind 16 Zoll (406 Mmtr.) stark, und der grösste Rohrdurchmesser beträgt etwa 5 Fuss (1524 Mmtr.) Der Bau der Kanone ist durchaus derselbe, wie bei den früheren in Woolwich hergestellten Geschützen; es besteht nämlich das Rohr aus einer centralen Röhre von Stahl, um welche mächtige schmiedeeiserne Reifen warm aufgezogen werden. Das Stahlstück zu dieser Röhre ist bereits auf den Werken von Firth u. Sohn zu Sheffield hergestellt worden. Zu demselben waren 628 Tiegel erforderlich, deren jeder 70 Pfd. Stahl enthielt. 149 Mann waren bei dieser Arbeit in Thätigkeit, welche etwa 40 Minuten Zeit erforderte. Der Stahlblock hat etwa 42 Zoll (1 Mtr.) Durchmesser bei 13 Fuss (3,96 Mtr.) Länge u. wiegt etwa 20 Tons. Nachdem sich derselbe sehr langsam abgekühlt hat, wird er angewärmt u. unter einem 25 Tons schweren Hammer ausgeschmiedet werden, bis er die gehörigen Dimensionen erreicht hat, worauf er in Woolwich die weitere Bearbeitung durch Abdrehen, Bohren, Härten und Montiren erfährt. Das Härten erfolgt in Oel, wodurch der Stahl hart und gleichzeitig sehr zähe wird. Das Gewicht des Geschosses sowohl wie die Grösse der Ladung ist noch nicht festgestellt; ersteres dürfte zwischen 1000 und 1200 Pfd. (454 u. 545 Kilo), letzteres etwa den 6. Theil hiervon betragen. Man erwartet, damit wenigstens 19 bis 20 Zoll starke Panzerplatten durchschlagen zu können. (The Engin. 1874. 275; Pol. C.-Bl. **28**. 786.)

**Die neuesten Fortschritte im Gasbeleuchtungswesen.** Aus den Verhandlungen der im Mai v. J. in Cassel abgehaltenen Jahresversammlung des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner Deutschlands theilen wir Folgendes mit.

Die Maschinen zum Ziehen und Laden der Retorten scheinen nach den Erfahrungen, die Grahn darüber in England und Schottland gesammelt hat, nunmehr denjenigen Grad der Einfachheit erreicht zu haben, welcher ihre Einführung auch für unsere Verhältnisse in Deutschland ermöglicht, und wenn der Apparat von Foulis in Glasgow auch nicht direct adoptirt werden wird, so dürfte er doch im Wesentlichen die Momente in sich tragen, welche eine derartige Maschine für deutsche Verhältnisse erheischt.

Der Körting'sche Dampfstrahl-Exhaustor ist nach allen bisherigen Erfahrungen als eingeführt zu betrachten. Abgesehen von einigen kleinen Unzulänglichkeiten, deren Beseitigung sehr einfach ist, und welche dem Apparate als solchem nicht zur Last fallen, bestätigt sich nicht nur die volle Leistungsfähigkeit des Exhaustors bei einer wesentlichen Verminderung der Kosten, sondern es ist auch die anfängliche Schwierigkeit der Naphtalinbildung als beseitigt zu betrachten, wenn man eine genügende Condensation des Gases vorausgehen lässt, und alle bisherigen Erfahrungen stimmen darin überein, dass die Leuchtkraft des Gases durch den Dampfstrahl keineswegs beeinträchtigt, sondern vielleicht im Gegentheile sogar erhöht wird. Grahn hat auch Versuche angestellt, um mittels des Körting'schen Apparates die Reinigungsmasse in den Kästen zu regeneriren; dieselben haben sehr günstige Resultate ergeben und namentlich die Besorgniss widerlegt, dass sich das Material in den Kästen bei der Regeneration wesentlich erhitzen werde.

Mit dem Condensator von Audouin und Pelouze hat Hasse in Dresden Erfahrungen gemacht und gefunden, dass seine Wirkung dem entspricht, was seither darüber bekannt geworden ist. Wir zweifeln nicht, dass dieser Apparat eine wesentliche Vereinfachung der Condensation herbeiführen wird, wenn man erst durch weitere Erfahrungen klar gestellt haben wird, in welcher Weise der gleichzeitige Einfluss der bisherigen Condensation auf die chemische Reinigung des Gases, Entfernung von Ammoniak u. Kohlensäure, alterirt wird.

Auch die Anwendung des Verfahrens von Audouin und Pelouze zum Constanthalten des Wasserstandes in den Gasuhren, nach welchem das vom Gase in der Uhr aufgenommene Wasser am Ausgangsrohre derselben wieder condensirt und in die Uhr zurückgeführt werden soll, wurde als ein interessanter Versuch hervorgehoben. Der Bericht des Dr. Schilling über seine Versuche mit den Gasuhren mit hohem U-Rohre, nach welchen der Verlust, den die Gasanstalten bei monatlicher Nachfüllung durch Verdunstung des Wassers erleiden, etwa 2 p. c. beträgt, führte zu dem Beschlusse, bei der Normal-Eichungs-Commission dahin zu wirken, dass die Grenze der Zulässigkeit bei der Eichung von 2 p. c. plus auf 3 p. c. plus erweitert werde. (Journ. für Gasbel. 1874. 357; Polyt. C.-Bl. **28**. 921.)

**Ueber die Anwendung des Indigos in der Druckerei nach dem neuen Verfahren mit hydroschwefligsaurem Natron,** von Ch. Gros-Renaud. Vf. giebt eine genaue Beschreibung des Verfahrens zur Fixirung von Indigo nach der neuen Methode von Schützenberger und de Lalande, welcher wir Folgendes entnehmen.

Um zunächst das hydroschwefligsaure Natron darzustellen, bringt man in ein zu verschliessendes Gefäss Zinkspäne und giesst auf dieselben eine 32° B. starke Auflösung von zweifach-schwefligsaurem Natron. Diese muss stark nach schwefliger Säure riechen. Man lässt das Gefäss wenigstens eine Stunde lang stehen, während man es drei Mal tüchtig schüttelt. Dann kann man die Flüssigkeit ausgiessen, welche nunmehr 35° B. zeigt. Man übergiesst das im Gefässe zurückgebliebene Zink mit Wasser und entfernt dieses, wenn man wieder doppelt-schwefligsaures Natron in das Gefäss bringen will. Von Zeit zu Zeit muss das Zink erneuert werden, da sich etwa 35 Grm. desselben pro Kilogrm. angewendetes doppelt-schwefligsaures Natron auflösen. (CHAUDET in Rouen liefert das hydroschwefligsaure Natron in befriedigender Qualität.)

Aus dem so gewonnenen sauren Salze macht man durch Behandlung mit Kalk das neutrale. (Kalk giebt keinen so voluminösen Niederschlag wie Natron.) Zu diesem Zwecke bringt mah in einem zu verschliessenden Gefässe 350 Grm. Kalkmilch (200 Grm. gebrannten Kalk pro Liter enthaltend) u. 1 Kil. des in angegebener Art gewonnenen sauren hydroschwefligsauren Salzes zusammen. Man rührt tüchtig um und kühlt bei eintretender Temperaturerhöhung das Gefäss ab. Dieses Präparat lässt sich ziemlich lange aufheben. GR.-RENAUD stellt dasselbe an dem Abend vor dem Tage, an welchem es gebraucht werden soll, her. Zwei Tage altes Präparat wurde noch mit Erfolg angewendet. Die Masse muss nur alkalisch reagiren. Sie hält sich dann sehr gut. Will man das Salz benutzen, so giesst man die in dem Gefässe befindliche Masse durch Leinwand und presst den Rückstand in dieser ab. Soll das klare Filtrat aufbewahrt werden, so thut man gut, etwas Kalkmilch zuzusetzen.

Man mahlt ferner auf die gewöhnliche Art 2 Kilo guten Bengal-Indigo mit Wasser, indem man von letzterem so viel verwendet, dass der gemahlene Indigo 20 Liter ausmacht. Diese Flüssigkeit bringt man in einen Kessel, ergänzt das Wasser auf 60 bis 80 Lit. und setzt $5^1/_4$ Kil. kaustische Natronlauge von 36° B. und 14 Kil. saures hydroschwefligsaures Natron hinzu. Man erhitzt auf 70 bis 72° C. und erhält diese Temperatur 15 bis 20 Minuten lang. Dann giesst man durch einen langhalsigen Trichter, dessen Rohr bis auf den Grund des Kessels geht, unter beständigem Umrühren $3^3/_4$ Lit. Salzsäure zu der Flüssigkeit. Dies muss unter einem gut ziehenden Schornsteine geschehen, weil sich Ströme von schwefliger Säure entwickeln. Ist die Flüssigkeit schwach sauer, so ist die Zersetzung vollständig, und man giesst das Ganze in eine Kufe von 150 bis 160 Lit. Inhalt, welche man dann mit Wasser anfüllt.

Am anderen Morgen lässt man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein Loch nahe am Boden der Kufe so weit ablaufen, dass der Boden nur 250 Mmtr. hoch bedeckt bleibt. Man füllt dann die Kufe von Neuem mit Wasser, welchem man auf je 100 Lit. $^1/_4$ Lit. gesättigtes Hydrosulphit zugesetzt hat, was jedoch nicht absolut nöthig ist. Am folgenden Tage zieht man das Wasser von Neuem ab, wäscht den zurückbleibenden Niederschlag auf dem Filter und lässt ihn abtropfen Man erhält so aus 2 Kil. Indigo 7 Kil. reducirten Indigo en pâte, welchen GROS-RENAUD „dichten Niederschlag" nennt.

Es ist rathsam, Indigo bester Qualität zu verwenden; ein grosses Haus in England hatte den totalen Misserfolg des beschriebenen Verfahrens zu beklagen, als es eine schlechte Indigosorte in Anwendung brachte. Auch ist es von Wichtigkeit, immer den erwähnten „dichten Niederschlag" zu benutzen. Derselbe ist der Oxydation an der Luft weit weniger ausgesetzt als andere ähnliche Niederschläge. Ausserdem ist die Handhabung sehr leicht, und man braucht den Indigo-Niederschlag nicht unter die Presse zu bringen, was immer sehr umständlich ist. Der Gehalt von 2 Kil Indigo in 7 Kil. der Paste reicht selbst für die dunkelsten Farben völlig aus.

Zur Conservirung der Indigweisspaste vertheilt man dieselbe in Gummiwasser. Man rührt zu diesem Zwecke die 7 Kil. abgetropfte Paste in 20 Kil. dickes Gummiwasser ein, welches 1,400 Kilo Gummi pro Liter Wasser enthält. Diese Masse nennt GROS-RENAUD Gummiblau (Bleu Gommé). Es ist übrigens nicht gleichgültig für das Gelingen der Farbe, ob man das eine oder das andere Verdickungsmittel anwendet. Senegalgummi verdient den Vorzug, trotzdem dass Alkalien und alkalische Erden eine Coagulation dieser Gummisorte bewirken. Blondes Dextrin kann in gewissen Fällen verwendet werden; indessen ist das Blau dann weniger schön, und wenn die Farbe eine grössere Fläche einnimmt, so erscheint sie ungleichmässig. Stärke, Tragant und gebrannte Stärke geben schlechte Resultate.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

mar 12

No. 6. **Chemisches** 10. Februar 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber Leichenverbrennung und Friedhöfe, von FERD. FISCHER. — Technische Notizen.

# Wochenbericht.

## 1. Allgemeines und Physikalisches.

**G. Pisati** und **G. de Franchis**, Ueber die *Ausdehnung des Phosphors*. (Gazz. chim. **4**. 497.)

**Pringsheim**, Ueber *die Absorptionsspectra der Chlorophyllfarbstoffe*. (Berl. Monatsb. 1874. 628.)

**G. Pisati** und **E. Paterno**, Bestimmung des *Brechungscoëfficienten des Cymols, Benzols und einiger Derivate des Thymols*. (Gazz. chim. **4**. 557.)

**Helmholtz**, Zur Theorie der *anomalen Dispersion*. (Berl. Monatsber. 1874. 667.)

**v. Hefner-Alteneck**, *Selbstregulirende elektrische Lampe* für gleich gerichtete und für Wechselströme anwendbar; beschrieben von SIEMENS und HALSKE. (Pol. C.-Bl. **29**. 30.)

**Siemens** und **Halske**, *Selbstregulirende elektrische Lampe* für Wechselströme. (Pol. C.-Bl. **29**. 32.)

**E. Rigo**, Neue *Luftcompressionsmaschine*. (Oesterr. Ztschr. **23**. 3.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**C. R. A. Wright**, Ueber die *Beziehungen zwischen Affinität und Structurformeln* (Philos. Mag. [4] **48**. 401; Ber. Chem. Ges. **7**. 1654.)

**J. S. Stas**, Untersuchungen über das *Chlor- u. Bromsilber*. Forts. Ueber das flockige, pulverige, körnige Bromsilber; über den Löslichkeitsgrad des Bromsilbers in seinen verschiedenen Modificationen; über die Löslichkeit des körnigen Bromsilbers in reinem und in angesäuertem Wasser; über die zur Fällung einer Einheit gelösten Bromsilbers nöthige Silbermenge; über die Lösung des flockigen Bromsilbers in essigsauren Alkalien; über die Löslichkeit des Bromsilbers in salpeters. und in essigs. Quecksilber; über die relative Opalescenz der Flüssigkeiten, welche Brom- und Chlorsilber in äusserst feiner Zertheilung suspendirt enthält. — Die Resultate dieser umfangreichen Untersuchungen stellt Vf. folgendermassen zusammen: Das Chlor- und Bromsilber besitzen verschiedene Aggregationszustände und zwar unter jedem derselben verschiedene Eigenschaften. Unter dem Einflusse entgegengesetzter Bedingungen, z. B. der Bewegung und der Ruhe, gehen alle diese Modificationen in unmerklicher Weise einem Endzustande, dem krystallinischen, entgegen. Bei 30° findet dieser Uebergang fast augenblicklich Statt. Zwischen 0 und 30° erscheint das krystallinische Chlorsilber, sowie auch alle Modificationen des Bromsilbers in reinem Wasser und in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser unlöslich. Ueber 30 bis 33° werden das körnige und krystallinische Chlorsilber, sowie sämmtliche Modificationen des Bromsilbers löslich, und diese Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu. Zwsichen 0 und 30° lösen sich das flockige u. das pulverförmige Chlorsilber unverändert in reinem, sowie in angesäuertem Wasser, in den Lösungen essigsaurer Alkalien und des essigsauren Quecksilbers unter Zufügung eines alkalischen Acetates. Der Grad ihrer Löslichkeit ist zugleich eine Function von dem Zustande des Chlorürs, der Temperatur, der Natur und der Menge des Lösungs-



5'

mittels. Innerhalb derselben Temperaturgrenzen (0—30°) üben die genannten Lösungsmittel, wenn sie entweder Silber im Zustande eines Salzes, oder Chlor im Zustande von Chlorür in 3 Mal so grossen Mengen enthalten, als sie Chlorsilber zu lösen vermögen, keinerlei Einfluss auf alle Modificationen des Chlorsilbers aus. Umgekehrt wird eine gesättigte Zehntellösung von Silberchlorid augenblicklich durch die Lösung eines Silbersalzes oder eines Chlorürs gefällt. Die Fällung ist vollständig, wenn die Menge des Silbers oder des Chlors, welche in der zugesetzten Lösung enthalten ist, das Dreifache von der Menge des in der Chlorsilberlösung enthaltenen Silbers oder Chlors beträgt. Bei einer Temperatur zwischen 50 und 100° übt reines oder mit Salpetersäure angesäuertes Wasser, welches entweder Silber (als Salz) oder Chlor (als Chlorid) in drei Mal so grossen Mengen enthält, als diese Flüssigkeiten in Form von Chlorsilber zu lösen vermögen, eine auflösende Wirkung aus; umgekehrt fällen innerhalb dieser Temperaturgrenzen Zehntel-Silber- oder Chloridlösungen, welche gesättigte Lösungen aller Modificationen des Chlorsilbers trüben, die gelöste Silberverbindung nicht vollständig: bei 100° wird höchstens 0,6 der in Lösung befindlichen Menge niedergeschlagen. Die nicht gesättigten Lösungen der durch die Wärme veränderten Modificationen des Chlorsilbers trüben sich durch Zehntellösungen von Silbersalzen oder Chloriden nicht augenblicklich, und diese Lösungen verlangen je nach dem Sättigungsgrade veränderliche, mit den Mengen des zur Sättigung noch fehlenden Chlorsilbers proportionale Quantitäten der genannten Zehntellösungen. In der That entsprechen innerhalb der Grenzen, zwischen denen die Präcipitation stattfindet, drei Einheiten eines Silbersalzes oder eines Chlorürs genau einer Einheit des noch zur Sättigung fehlenden Chlorsilbers. Es ist daher unzweifelhaft, dass das Verhältniss 1 : 3, welches für die flockigen u. pulverförmigen gelösten Chlorüre beobachtet wurde (und worüber Vf. in seiner Abhandl. ins Einzelne gehende Angaben macht) auch für die durch die Wärme erzeugten Modificationen des Chlorsilbers gilt. Die Lösung des Bromsilbers, welches auch der Aggregationszustand desselben sein mag, verhält sich in Bezug auf Zehntel-Silber- und Bromidlösungen genau so, wie die Lösung des Chlorsilbers. Die gesättigte Bromsilberlösung trübt sich augenblicklich durch Zusatz von Zehntelsilber- u. Bromidlösung. Wenn man in der Kälte mit einer Lösung von Bromsilber in essigs. Alkali arbeitet, so ist die Elimination in dem Augenblicke der Entstehung des Niederschlages und vor der Aggregation desselben vollständig, und diese Elimination verlangt genau für jede Einheit gelöstes Bromsilber drei Einheiten eines Silbersalzes oder drei Einheiten eines Alkalibromürs. Eine gesättigte Lösung von durch die Wärme modificirtem Bromsilber wird durch Zehntellösungen unmittelbar gefällt; aber die Elimination ist nicht mehr vollständig und eine nicht gesättigte Lösung trübt sich durch Zehntelflüssigkeiten gar nicht, wenigstens so lange sie nicht durch Temperaturerniedrigung auf den Sättigungspunkt gebracht oder mit einer drei Mal so grossen Menge Silbersalz oder Bromür versetzt worden ist, als diejenige beträgt, welche noch an der Sättigung fehlt. Das durch die Wärme modificirte Bromsilber verhält sich also wie das Chlorsilber, welches dem Einflusse der Wärme ausgesetzt war.

Kurz, das Brom- und Chlorsilber verhält sich ganz analog. Man braucht immer 3 Mol. eines Silbersalzes oder 3 Mol. eines Chlorürs, resp. Bromürs, um 1 Mol. Chlor-, resp. Bromsilber aus seiner Lösung zu eliminiren oder die Lösung desselben zu verhindern. Daraus lässt sich schliessen, dass ein statisches Gleichgewicht zwischen 1 Mol. Chlor-, resp. Bromsilber und 3 Mol. Silbersalz, resp. 3 Mol. eines Chlorürs oder Bromürs besteht. Dieses Gleichgewicht dauert so lange, als die eliminirende Kraft besteht; zwischen 0 und 30° ist die Elimination vollständig; sobald aber ein dynamischer Zustand eintritt, vermindert sich die eliminirende Kraft und die lösende Kraft nimmt in der Weise zu, dass von 100° ab die eliminirende Kraft schon fast auf die Hälfte reducirt ist. Hiernach muss eine jedenfalls leicht zu bestimmende Temperatur bestehen, bei welcher eine bei 100° gesättigte wässerige Lösung von Brom- oder Chlorsilber sich durch keinerlei Mengen von Zehntellösungen mehr trübt und bei welcher die eliminirende Kraft der letzteren so gering geworden ist, dass unsere Beobachtungsmittel nicht mehr gestatten, sie zu messen und wir sie deshalb ohne merklichen Irrthum gleich 0 ansehen können.

Die hier mitgetheilten Untersuchungen betreffen eine Erscheinung, die in der Wissenschaft noch ohne Analogie dasteht. Vf. ist jedoch der Ansicht, dass das Verhalten des Chlor- und Bromsilbers keine Ausnahme bildet, sondern dass ähnliche Beziehungen auch für die Verbindungen anderer Metalle gelten und einer Gesetzmässigkeit unterliegen, deren Auffindung unsere Aufgabe ist. Uebrigens hat er bereits für das Schwefelcyankupfer ähnliche Beobachtungen gemacht. Schliesslich erwähnt Vf., dass seinen Beobachtungen zufolge die Opalescenz, welche das Wasser durch äusserst fein vertheiltes Chlor- oder Bromsilber in dem Augenblicke, wo diese Verbindungen entstehen und sich noch nicht aggregirt haben, annimmt, proportional mit dem Moleculargewichte derselben zu sein scheint. Wenn diese Beobachtung sich bestätigt und verallgemeinert, so würde sie eine thatsächliche Demonstration von der Existenz der Moleküle und ein Beweis dafür sein, dass der Widerstand, welchen letztere der Fortpflanzung der Lichtwelle entgegensetzen, proportional ihrer Masse ist. (Ann. Chim. Phys. [5] 3, 289.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Brugnatellie** und **P. Pelloccio,** Ueber die Einwirkung von *Schwefel auf Wasser und kohlensauren Kalk.* (Gazz. chim. **4.** 536; vergl. C.-Bl. 1874. 786.)

**C. Mann,** Ueber die Benutzung der Nebenproducte bei der *Uranfabrication.* Das Urangelb (Uranoxydnatron orange) wird bekanntlich durch Fällen einer alkalischen Uranlösung, $(CO_3UO_3,CO_3NaO + \chi\,[CO_3NaO])$, mittels Aetznatron dargestellt, die Filtrate von dieser Farbe enthalten im Wesentlichen alle in der ursprünglichen Lösung vorhandene, sowie jene durch Zersetzung des Urancarbonates neu erzeugte Soda, nebstdem das im geringen Ueberschusse nothwendig zugesetzte Aetznatron. Da nun diese Filtrate noch sehr viel brauchbares Natron enthalten, so war Vf. bemüht, dieses bei der Farbfabrication wieder, insoweit es nur thunlich war, zu verwenden, zumal der hohe Sodawerth eine möglichste Ausnützung sehr rentabel macht. Die vorbereiteten Erze werden bekanntlich nach dem im Jahre 1852 von Patera eingeführten Verfahren in Schwefelsäure gelöst und die klare saure Lösung mit Soda im nöthigen Ueberschusse versetzt. Die entstandenen Niederschläge, die anderen, das Erz begleitenden und in Lösung übergegangenen Metalloxyde und Erden enthaltend, müssen mit verdünnter Sodalösung durch Kochen gut ausgesüsst werden und benöthigen viel Waschwässer, um sie vom Uran vollständig zu trennen. Diese gelangen wieder in die Rohlaugen, die alkalischen Uranlösungen dienen zur Darstellung der Farben. Vf. benutzt nun die vom Urangelb abfliessenden Filtrate nach vorheriger Präparation, statt Wasser zum Aussüssen der Niederschläge, wodurch dann gleichzeitig das wirksame Natron derselben wieder dem weiteren Processe zu Gute kommt. Vorerst war es jedoch nothwendig, das in diesen Filtraten vorhandene freie Natron auf eine einfache Art in Soda zu verwandeln. Diese Carbonisirung müsste aber möglichst schnell, damit die Laugen noch längstens bis zum nächsten Tage wieder in Verwendung gelangen, und insbesondere vollständig erfolgen, damit keine Spur Aetznatron in die die Niederschläge begleitende Uranlösung komme, wodurch sich Uran fällen u. verloren gehen könnte. Doch kann für diesen Zweck natürlich nicht das ganze Quantum der abfallenden Filtrate verwendet werden, und um so viel weniger (20 p. c.) als das Volumen der täglich zuwachsenden neuen sauren Laugen beträgt. Auch erreichen hierdurch die anderen gelösten Salze, so insbesondere das Glaubersalz, mit der Zeit keine weitere Concentration und blos ein gewisses Maximum. Zur Carbonisirung grosser Mengen verdünnter Aetznatronlauge wendet Vf. folgendes für die localen Verhältnisse geeignetste Verfahren an: In der Mitte eines mit kleinen Stücken von Quarz (welcher von verdünnten Laugen nicht angegriffen wird) voll gefüllten hohen Fasses befindet sich ein eisernes Rohr mit gegen den Boden des Gefässes zugekehrter Mündung, durch welche comprimirte kohlensäurehaltige Luft mittels eines Ventilators eingeblasen wird. Gleichzeitig wird die Aetznatronlösung in feinster Vertheilung auf die Quarzstücke durch eine Brause aufgegossen. Die Kohlensäure wird aus Holzkohlenlösche oder Coakskläre auf einem hierzu passenden Roste in einem kleinen Ofen dargestellt, welcher durch lange Blechröhren behufs Abkühlung des Gases mit dem Ventilator in Communication steht. Die Laugen fliessen nun vollkommen in Sodalösung verwandelt continuirlich durch eine am Boden des Gefässes angebrachte Oeffnung klar ab, und werden zum Aussüssen der uranhaltigen Niederschläge weiter verwendet. Ein Quantum von 60 Cubikfuss lässt sich auf diese Art leicht in einer Stunde carbonisiren. Die grosse Oberfläche, welche der Flüssigkeit durch Uebergiessen auf die Quarzstücke geboten wird, sowie der innige Contact der Flüssigkeit mit der comprimirten Luft, die zufolge des grossen Widerstandes in der porösen Steinmasse nur langsam entweicht, andererseits die grosse Affinität des Natrons zur Kohlensäure, erklären wohl den so schnellen Vorgang. Durch dieses Verfahren war es möglich, den Sodaverbrauch auf die Hälfte herabzusetzen. Dieser beschränkt sich daher blos auf die Neutralisation der Rohlaugen; denn jener Theil der Soda, der zum Lösen des Urans dient, wird zumeist aus den benutzten Filtraten entnommen und im steten Kreislaufe immer wieder verwendet. (Oesterr. Ztschr. **23.** 2.)

**E. Lippmann,** Ueber das verschiedene Verhalten von *Jod gegen Quecksilberoxyd* unter verschiedenen Umständen. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1773.)

## 4. Organische Chemie.

**Berthelot,** Ueber das *essigsaure Ammoniak.* Die krystallisirte Substanz, welche man gewöhnlich unter diesem Namen im Handel erhält, ist in der Regel ein saures Salz, analog dem Diacetat des Kaliums oder dem Triacetat des Natriums. Es enthält ferner Acetamid, wenn es in der Wärme bereitet worden ist. Um das wahre essigsaure Ammoniak in festem Zustande zu erhalten, genügt es, die Lösung mit reichlichem überschüssigen Ammoniak, zuletzt bei möglichst niedriger Temperatur, einzudunsten. Vf. verfuhr folgendermaassen: Es wurde krystallisirbare Essigsäure in kaustischem Ammoniak in einer abgekühlten Retorte gelöst, wobei man die Vorsicht brauchte, ziemlich viel Wasser zu dem Gemenge hin-

zuzusetzen, damit es während der Sättigung nicht krystallisire und letztere unvollkommen mache. Dann wurde im Wasserbade in einem Strome trocknen Ammoniakgases abgedampft, bis die Flüssigkeit beim Abkühlen erstarrte. Das Product wurde neben Aetzkalk unter eine grosse Glocke gebracht und letztere mit Ammoniakgas gefüllt. Nach einigen Tagen rührte man die krystallinische Masse gehörig durch, um dem Ammoniakgase den Zutritt leichter zu gestatten und brachte die Schale von Neuem unter die Glocke. Erst nach mehreren Monaten war der Process vollendet. Vf. hat auf diese Weise mehrere Hundert Gramm vollkommen reinen essigsauren Ammoniaks dargestellt. Dasselbe ist äusserst leicht löslich und krystallisirt in dicken Nadeln, ähnlich dem salpeters. Kali. Es reagirt nicht sauer und gab bei der Analyse 21,9 Ammoniak, was der Formel $C_4H_4O_4NH_3$ (ber. 22,0) entspricht. Bei seiner Lösung in Wärme wird eine geringe Menge Wärme frei, etwa 0,25 Cal. für 77 Grm. Es steht den Acetaten des Kaliums und Natriums nahe, welche man ebenfalls durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im wasserfreien Zustande erhält und die beim Auflösen Wärme entwickeln. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 440.)

**Berthelot**, Ueber das *Acetylenkupfer* u. das *Acetylensilber*. Blochmann hat vor einiger Zeit (C.-Bl. 1874. 283; Ann. Chem. Pharm. **173**. 175. 176. 177) Analysen dieser Verbindungen mitgetheilt und giebt denselben die Formeln:

$$C_4H_2Cu_2O_2(C_2H_2Cu_2O) \text{ resp. } C_4H_2Ag_2O_2(C_2H_2Ag_2O)$$

Diese Formeln stimmen nicht mit denen überein, welche Vf. vor einigen Jahren angegeben hat: $C_4HCu_2O$ und $C_4HAg_2O$. Sie unterscheiden sich indess von den letzteren nur durch ein Plus von HO. Diese Differenz erklärt sich offenbar durch die Art der Darstellung. Bl. hat seine Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium, Berthelot dagegen die seinigen bei 110—120° getrocknet. Die Analysen Blochmann's geben für das Acetylensilber einen Silbergehalt von 84,6, welcher einer mittleren Formel zwischen $C_4HAg_2O$ (ber. 86,7) und $C_4H_2Ag_2O_2$ (ber. 83,7) entspricht. Es scheint hiernach, dass das Acetylensilberhydrat sein überschüssiges Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur abzugeben beginnt und dass dieses Wasser demnach nicht zur Constitution der Verbindung gehört. Vf. bemerkt übrigens, dass das Austrocknen der Acetylenverbindungen über 100° eine bedenkliche Arbeit ist, da leicht Explosionen eintreten, wenn die Verbindungen völlig trocken sind. Angesichts dieses Verhaltens der Acetylenverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erwärmen besitzen dieselben eine ausserordentliche Analogie mit den Oxydhydraten der Metalle, welche bei gelindem Erwärmen ihr Hydratwasser abgeben, z. B. mit Kupferhydrat.

| Oxydhydrat CuO,HO | Wasserfreies Oxyd CuO |
|---|---|
| $[C_4HAg_2]O,HO$ | $[C_4HAg_2]O$ |
| $[C_4HCu_2]O,HO$ | $[C_4HCu_2]O$. |

Dies ist ein neues Zeichen für die Analogie der Acetylüre (Cuprosacetyloxyde und Argentacetyloxyd) mit den Metalloxyden; vergl. Ann. Chim. [4] **9**. 385. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 441.)

**P. Griess**, Beiträge zur Kenntniss der *Reductionsproducte der Nitrobenzoësäuren*. Vor ungefähr 10 Jahren hat Vf. durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf gewöhnliche Nitrobenzoësäure (Metanitrobenzoësäure) eine Säure von der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_5$ erhalten u Azoxybenzoësäure genannt, welche er nunmehr *Metazoxybenzoësäure* bezeichnen will. Sie giebt mit Zinn und Salzsäure behandelt eine Amidosäure, welche dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Strecker'sche Hydrazobenzoësäure, $C_{14}H_{12}N_2O_4$, aber übrigens mit derselben nichts gemein hat. Namentlich ist sie von derselben auch dadurch verschieden, dass sie mit Säuren keine salzartigen Verbindungen eingeht. In Berücksichtigung dieser Thatsachen musste sich nun sofort die Ansicht aufdrängen, dass beide Säuren vielleicht in derselben Weise mit einander verwandt sein möchten, wie das Hydrazobenzol und Benzidin, von denen ersteres bekanntlich, nach Hofmann's Beobachtungen, durch einfaches Auflösen in Salzsäure, in Folge einer molecularen Umlagerung, in letzteres übergeführt wird. Was die Constitution dieser Säuren anbelangt, so ist es wohl nicht nöthig, näher auseinander zu setzen, dass dieselbe als die Diamidoverbindung der von Fittig beschriebenen Diphensäure, $C_{12}H_8\begin{matrix}-CO.OH\\-CO.OH\end{matrix}$, oder einer dieser isomeren Säure zu betrachten ist, und dass ihr deshalb die rationelle Formel $C_{12}H_6(NH_2)_2\begin{matrix}-CO.OH\\-CO.OH\end{matrix}$ zukommen muss. Man könnte sie hiernach als *Metadiamidodiphensäure* bezeichnen.

Aus Orthonitrobenzoësäure erhielt Vf. durch Einwirkung von Kali die *Orthazoxybenzoësäure*, $C_{14}H_{10}N_2O_5$, welche in kleinen weissen, rhombischen Prismen krystallisirt, die in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, noch schwerer in Aether und selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich sind. Sie ist fast geschmacklos;

beim Erhitzen in einer Probirröhre schmilzt sie unter Schwärzung und Zersetzung u. Bildung eines gelben Rauches. Ihr Bariumsalz, welches lufttrocken die Formel $C_{14}H_8N_2O_8Ba + 4H_2O$ besitzt, krystallisirt in weissen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen spiessigen Krystallen. Durch Behandlung in conc. alkalischer Auflösung mit Natriumamalgam wird die Säure zunächst in *Orthazobenzoësäure* und schliesslich in *Orthohydrazobenzoësäure* übergeführt. Letztere endlich geht beim Kochen mit gewöhnlicher Salzsäure in ähnlicher Weise wie die Metahydrazobenzoësäure in eine neue Säure über, welche Vf. für die der oben beschriebenen Metadiamidodiphensäure entsprechende *Orthodiamidodiphensäure* hält. Er wird sie genauer studiren und beabsichtigt ausserdem auch noch die der Parareihe angehörende Säure darzustellen. (Ber. Chem. Ges. 7. 1609.)

**P. Griess**, Notiz über *Diazo-Amidoverbindungen*. Die vor längerer Zeit von dem Vf. beschriebenen Verbindungen: Diazobenzol-Amidobrombenzol u. Diazobrombenzol-Amidobenzol, welche nach der empirischen Formel $C_{12}H_{10}BrN_3$ zusammengesetzt sind, haben sich als identisch erwiesen. Ebenso hat sich Vf. von der Identität der folgenden Verbindungen überzeugt, von denen er früher bereits einige kennen gelernt hat:

$$\left\{\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_7H_7(NH_2)\end{matrix}\right\} \text{ identisch mit } \left\{\begin{matrix}C_7H_6N_2\\C_6H_5(NH_2)\end{matrix}\right\}$$

$$\left\{\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_7H_5(NH_2)O_2\end{matrix}\right\} \text{ identisch mit } \left\{\begin{matrix}C_7H_7N_3O_4\\C_6H_5(NH_2)\end{matrix}\right\}$$

Hieran knüpft Vf. Bemerkungen über die Constitution der Diazoamidoverbindungen. (Ber. Chem. Ges. 7. 1618.)

**C. Graebe**, Ueber die *Reduction einiger aromatischen Ketone durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor*. *Benzophenon* wird hierdurch bei 150° vollständig in Diphenylmethan verwandelt: $C_6H_5.CO.C_6H_5 + 4HJ = C_6H_5CH_2C_6H_5 + H_2O + 4J$.

Das Benzophenon verhält sich demnach gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure genau wie nach Staedel's Beobachtung gegen Zinkstaub. — *Diphenylketon* geht nach sechsstündigem Erhitzen auf 130—140° mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Diphenylenmethan über:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CO + 4HJ = \left.\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CH_2 + H_2O + 4J.$$

*Acetophenon* aber verhält sich anders. Es erleidet unter dem Einflusse der Jodwasserstoffsäure gleichzeitig eine Condensation und Reduction:

$$2C_6H_5.CO.CH_3 + 2HJ = C_{16}H_{16}O + H_2O + J_2.$$

Die hierbei entstehende neue Verbindung $C_{16}H_{16}O$ steht der Zusammensetzung nach zum Acetophenon in derselben Beziehung wie das Pinakolin zum Aceton. Bei weiterer Reduction durch Jodwasserstoff giebt sie einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$, welcher mit dem von Berthelot, Radziszewsky und Engler und Bethge untersuchten, aus Bromäthyl entstehenden Diphenyldimethyläthan nicht identisch ist. — *Dibenzylketon*, $(C_6H_5CH_2)_2CO$, giebt mit Jodwasserstoff und Phosphor das bis jetzt noch nicht bekannte *Dibenzylmethan*, $CH_2(CH_2.C_6H_5)_2$. Ausserdem bildet sich eine phosphorhaltige Säure von der Formel $C_{15}H_{17}PO_3$. (Ber. Chem. Ges. 7. 1623.)

**Schiff**, Untersuchungen über die *Natur und Constitution der Gerbsäure*. (Gazz. chim. 4. 540.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**E. N. Hossford**, Ueber die *Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd* vermittels des phosphors. Eisenoxyduls. Wenn grüne Blätter mit Schwefeläther behandelt werden, erhält man in dem Extracte eine grüne Materie, welche unter dem Namen Chlorophyll bekannt ist. Setzt man zu der ätherischen Lösung ein paar Procent Salzsäure, schüttelt heftig und stellt dann in die Ruhe, so bilden sich zwei Flüssigkeits-Schichten, von denen die obere gelb und die untere blau aussieht. Lässt man die ätherische Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, so wird die Farbe dunkler. Dieser Verdunstungs-Rückstand enthält Phosphorsäure, Kali und Kalk. Dieselben Bestandtheile wurden auch sowohl in der gelben, als auch in der blauen Schicht gefunden. Auf Stärkmehl, welches mit dem schwefelsauren Auszuge gebrannter Knochen getränkt und dann an der Luft getrocknet worden war, hat Vf. das Entstehen blauer Flecken beobachtet. Da Eisen ein Bestandtheil der Knochen ist, so dürfte dieser blaue Körper kaum etwas Anderes sein, als Vivianit.

Vf. kam nun auf die Vermuthung, die blaue Substanz in der unteren Schicht des ätherischen Auszugs möchte ihre Farbe dem Vivianit, d. i. dem phosphorsauren Eisenoxyduloxyd, verdanken. Im bejahenden Falle müsste durch Wegnahme desjenigen Sauerstoff-Antheils, welchen das Eisenoxyduloxyd über das Oxydul hinaus enthielte, die blaue Farbe zerstört

werden. In der That brachte ein Zusatz einiger Fragmente Zink zu der blauen Lösung diese Wirkung sofort hervor, und dasselbe geschah durch nascirenden Wasserstoff, schwefelige Säure und schwefeligsaure Salze. Weiter vermuthete Vf. dann, das phosphorsaure Eisenoxydul des Chlorophylls möchte sich an der Reduction der in die Blätter gelangten Kohlensäure zu Kohlenoxyd betheiligen und das Agens sein, durch welches der erste Schritt bei der Entstehung organischer Körper aus Kohlensäure, Ammoniak und Wasser gethan würde. Um hierüber zu entscheiden, rieb Vf. phosphorsaures Natron und schwefelsaures Eisenoxydul zusammen, schüttete das Gemenge in eine 20 Zoll lange und 1 Zoll weite Glasröhre, steckte in dieselbe auch noch ein wenige Tropfen Wasser enthaltendes und verschlossenes Glasbläschen, zog die Röhre an jedem Ende in eine feine Spitze aus, leitete Kohlensäure ein, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben war, schmolz beide Spitzen zu und schüttelte, um das Glasbläschen zu zerbrechen, dessen Inhalt sich nun in das Salzgemenge ergoss. Die so vorgerichtete Röhre wurde vor ein Fenster gelegt, wo sie 6 Wochen lang der directen Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt blieb. Bald bemerkte man an der Oberfläche der Masse blaue Nüancen, welche immer mehr zunahmen, bis nach sechs Wochen keine weitere Vermehrung stattfand. Hierauf stellte man die Röhre senkrecht, und mit dem unteren Ende in Kalilauge. Es war klar, dass, wenn beim Oeffnen der Röhre unter der Lauge diese in derselben aufstieg und sie ganz ausfüllte, die Kohlensäure keine Reduction erlitten haben konnte. Blieb dagegen hierbei ein Theil des Röhreninhaltes leer, so musste dieser von Kalilauge nicht erfüllte Theil ein Gas enthalten, welches nicht aus Kohlensäure bestand. Als man nun die in der Lauge stehende Spitze der Röhre abbrach, stieg die Flüssigkeit auf und nahm ungefähr $^5/_7$ des innern Raumes ein. Den Rest des Raumes füllte ein Gas aus, das mit blauer Flamme brannte, mithin Kohlenoxyd war.

Der hier beschriebene Versuch wurde mehrmals wiederholt, und stets mit ähnlichem Resultate. Es eröffnet sich dadurch, wie es scheint, ein weites Feld zu Forschungen, denn Vf. hält die Gegenwart von aufgelöstem phosphorsauren Eisenoxydul für die Bedingung des ersten Schrittes zur Bildung organischer Materien. 1 Atom Kohlenoxyd giebt durch Vereinigung mit 1 Atom Kohlensäure wasserfreie Oxalsäure. Kohlenoxyd und Wasser verbinden sich zu Ameisensäure. Die Entstehung von Säuren, Basen und anderen organischen Körpern aus Kohlensäure, Ammoniak und Wasser bei Gegenwart eines reducirenden Agens ist theoretisch leicht begreiflich. In der Phosphorsäure besitzen wir einen Körper von sehr bemerkenswerthen Eigenschaften; sie vereinigt sich mit den Basen in verschiedenen Verhältnissen, in diesen Verbindungen spielt auch das Wasser eine wichtige Rolle, sie ist sehr geneigt, Doppelverbindungen einzugehen, ihre Sättigungscapacität steht unter dem Einflusse der Temperatur etc. etc. Auch das Eisenoxyd unterliegt manchen Wandlungen, es wird reducirt, nimmt bald mehr, bald weniger Phosphorsäure auf etc. (Am. Chem. 4. 372; Arch. Pharm. [3] 5. 535.)

**A. Hirschberg,** *Borsäure als Mittel gegen das Säuren der Milch.* Hierüber hat Vf. schon früher (C.-Bl. 1872, 496) Untersuchungen mitgetheilt. Seitdem ist in der Milchzeitung (1874. Nr. 17) ein Bericht über Versuche von Polli erschienen, wonach Milch vergleichsweise mit Borax, Borsäure, schwefels. und unterschwefligs. Natron versetzt wurde und zwar von jeder Substanz ungefähr 1 Grm. auf 50 Grm. Milch. Die mit Borax und Borsäure versetzten Proben zeigten auch nach 20 Tagen nur eine leichte Haut an der Oberfläche, aber keine Gerinnung; auch hatten sie noch den reinen Geschmack der frischen Milch, während in dieser Zeit die beiden anderen mit Natronsalz versetzten Proben coagulirt waren, einen Geruch nach Milch- u. Buttersäure besassen und sich mit einer klumpigen Haut voll kleiner knotiger Erhabenheiten bedeckt hatten, auf denen Schimmelpilze vegetirten. Vf. hebt gegenüber diesen Versuchen hervor, dass er bei seinen Proben weit weniger Borsäure, nämlich nur 1 Grm. auf 2 Pfd. frischer Milch angewendet habe. Wenn nun auch der Borax ähnliche antiseptische Wirkungen besitzt, so ist doch die Borsäure demselben um deswillen vorzuziehen, weil der Borax, gleich wie das zur Entsäuerung der Milch oft angewandte doppelkohlens. Natron die Milch schwachgelblich färbt und derselben einen leisen seifenartigen Geschmack verleiht. Das von Trommer zur Entsäuerung der Milch vorgeschlagene kaustische Ammoniak hat diese Eigenschaften nicht. (Arch. Pharm. [3] 5. 520.)

**R. Böttger,** Ueber *Ozonwasser-Schwindel.* Vf. hat schon zu wiederholten Malen und bei verschiedenen Gelegenheiten experimentell nachgewiesen, dass das nach Lender, seiner Zeit von Krebs, Kroll u. Co. in Berlin fabricirte sogenante Ozonwasser keine Spur Ozon enthält, sondern einzig und allein nur nachweisbar kleine Mengen von salpetriger, resp Untersalpetersäure. Neuerlich nun wurde dem Verf. von Freundeshand wiederum ein Fläschchen frisch bezogenen sogenannten „Medicinischen Ozonwassers", nach Dr. Lender bereitet, aus der chemischen Fabrik von Kroll u. Gaertner, Manteuffelstrasse 28 (der jetzigen Firma, bei welcher, wie verlautet, Dr. Lender mitbetheiligt sein soll) zur chemischen Untersuchung überreicht, er findet aber auch in dieser Panacée, die in einem sorgfältig mit Glaspfropfen verschlossenen Fläschchen enthalten ist, keine Spur von Ozon, sondern diesmal lediglich nur geringe Mengen von Unterchlorigsäure. Vf. vermuthet deshalb, dass die geheimnissvoll betriebene Gewinnungsweise von Ozonsauerstoffgas in der genannten Fabrik

jetzt nach einer anderen Schablone, als früher geschieht, wahrscheinlich durch Aufeinanderwirkung von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat oder von Nickelsuperoxyd auf eine filtrirte Chlorkalklösung, bei etwas erhöhter Temperatur. Er nimmt deshalb keinen Anstand, das Publicum vor dem ärztlichen Gebrauche dieses Fabricates zu warnen. (Pol. Notizbl. **29**. 577.)

## 7. Analytische Chemie.

**Ulex**, *Bestimmung des Jods im Kupferjodür.* In dem im Handel vorkommenden Kupferjodür wird, wenn man es prüfen will, in der Regel nur das Jod bestimmt und zwar durch Destillation mit Eisenchlorid. Hierbei ist es sehr schwierig, die schweren, sich so leicht verdichtenden und doch so flüchtigen Joddämpfe aus dem Destillirkolben in die Vorlage mit Jodkaliumlauge zu schaffen. Besser verfährt man auf folgende Weise: Etwa 0,8 Grm. gepulvertes Zink werden zu einem Brei angerührt und dann 0,5 Kupferjodür zugefügt, feingerieben und mit mehr Wasser versetzt. Die Zersetzung geht sofort und vollständig vor sich; Kupfer wird abgeschieden und alles Jod findet sich in der überstehenden Flüssigkeit mit Zink verbunden. Man filtrirt dieses ab wäscht das Kupfer und überschüssig zugesetzte Zink völlig aus. Zu der wasserhellen Lösung setzt man einige Tropfen chroms. Kalilösung und fügt so lange eine Lösung von salpeters. Silberoxyd, deren Titer mit Kochsalz festgestellt ist, hinzu, bis der gelbliche Niederschlag von Jodsilber anfängt röthlich zu werden und die über dem Niederschlage stehende gelbliche Flüssigkeit auch sich röthet. Aus den verbrauchten C.-C. Silberlösung, von welcher man $^1/_{10}$ C.-C. für das gebildete chroms. Silberoxyd abzieht, berechnet man den Jodgehalt. Da das Kupferjodür immer etwas Kochsalz enthält, so muss man es vor der Jodbestimmung auswaschen und trocknen und den Verlust an Salzen und an Feuchtigkeit in Rechnung bringen. Dies Auswaschen darf man auch nicht unterlassen, wenn man Eisenchlorid anwendet, weil auch salpeters. Natron im Kupferjodür ist. (Arch. Pharm. [3] **5**. 526.)

**E. Rennard**, *Chem. Werthbestimmung des Pepsins.* Hierzu giebt es nur ein Mittel: dasselbe auf seine verdauende Kraft auf Blutfibrin oder geronnenes Hühnereiweiss zu prüfen. Das Blutfibrin wird erhalten, indem man frisches Blut quirlt, das ausgeschiedene Fibrin zuerst mit Wasser, dem 1 p. c. Salzsäure zugesetzt ist, dann mit Kochsalzlösung, schliesslich mit Wasser wäscht und stark auspresst; es wird dann feucht zu den Versuchen benutzt. Da man jedoch nicht in der Lage ist, stets frisches Blut zu erhalten, so ist es bequemer, hartgekochtes Hühnereiweiss anzuwenden, das ganz dieselben Dienste leistet, nur dass es schwerer gelöst wird als Fibrin. Wenn nun bei der Bestimmung des Wirkungswerthes verschiedener Pepsinsorten die Concentration der Lösungen, die Temperatur und die Menge des zur Verwendung kommenden hartgekochten Hühnereiweisses gleich bleiben, so wird man aus den erhaltenen Resultaten sichere Schlussfolgerungen über den Werth einer gegebenen Sorte ziehen können. Die Prüfung geschieht in der Weise, dass man entweder in eine Pepsinlösung von 40° C. so lange Eiweiss einträgt, bis von demselben nichts mehr gelöst wird, wozu 36 und mehr Stunden erforderlich sind, oder dass man die Quantität Eiweiss bestimmt, welche im Verlaufe einer gewissen, kurzen Zeit von dem Pepsin verdaut worden. Letztere hält Verf. für rationeller, da einerseits das in den Magen gebrachte Pepsin dort nicht 12 oder 24 Stunden verweilen wird, andererseits der Versuch rasch ausgeführt ist. Soll die Menge des gelösten Eiweisses genau bestimmt werden, so wird aus zwei bei 100° getrockneten Proben des zum Versuche benutzten der Procentgehalt an Wasser berechnet, das vom Pepsin nicht gelöste Eiweiss auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Wasser abgewaschen, getrocknet und gewogen; aus der Differenz ist dann leicht zu berechnen, wieviel von dem feuchten Eiweiss gelöst worden ist. Für gewöhnlich ist indessen die Prüfung in dieser Weise nicht nöthig, es lässt sich der Werth eines Pepsins leicht beurtheilen, wenn man das Eiweiss zu kleinen Würfeln zerschnitten anwendet; nach kurzer Zeit runden sich die scharfen Ecken und Kanten der Würfel, indem diese kleiner werden und schliesslich ganz verschwinden. In wie rascher Zeit dieses vor sich geht, dient als Maassstab der Güte des fraglichen Pepsins. Vf. schliesst hieran einen Bericht über vergleichende Versuche, die er zur Werthbestimmung von 6 Pepsinsorten ausgeführt hat: Pepsinum Germanicum von Witte in Rostock, Peps. Berolinense von Schering (2 Proben), Peps. Gallicum von Baudault in Paris, Peps. Germanicum von Merck in Darmstadt, Peps. Viennense von Lamatsch in Wien. Es ergab sich daraus, dass das Witte'sche und diesem sehr nahe kommend das Schering'sche Pepsin die besten sind und nur diese allein angewendet werden dürfen. (Ph. Ztschr. f. Russl. **13**. 577.)

## 8. Technische Chemie.

**Fr. Bode,** Eine *Zukunftsbetrachtung für Schwefelsäurefabrikanten.* Ohne Zweifel wird schon mancher Chemiker den Gedanken gehabt haben, dass sich die Leistungsfähigkeit einer gegebenen Menge von Bleikammerraum wesentlich erhöhen, oder dass sich für eine gegebene Leistung umgekehrt mit einem geringeren Kammerraume auskommen lassen würde, wenn man die *schwefligе Säure mit Sauerstoff* anstatt mittels atmosphärischer Luft erzeugt, bei deren Anwendung man auf einen verbrauchten oder nothwendigen Raumtheil Sauerstoff jedesmal nahezu 4 Raumtheile Stickstoff unnütz durch die Kammern schleppen muss. Dem Vf. selbst trat dieser Gedanke, von dessen Verfolgung ihn früher stets die Unkenntniss des Preises eines Kilogrammes oder Cubikmeters Sauerstoff abgehalten hatte, wieder näher, als er in der Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. einen aus dem Journal für Gasbeleuchtung abgedruckten Artikel las: „Die Gasbeleuchtung unter Mitanwendung von Sauerstoff in Deutschland, von S. Schiele" (C.-Bl. 1873. 639). Am Schlusse dieses Artikels heisst es: „Wird der Sauerstoff nur ein Mal leicht und billig geliefert, so werden sich mehr Quellen seiner technischen Verwendbarkeit finden, als man heute kennt und annimmt." Die Schwefelsäurefabrication würde für billigen Sauerstoff einen sehr grossen Bedarf in Aussicht stellen. Freilich müsste der Gewinn durch grössere Productionsfähigkeit der Bleikammern oder durch geringere Capitalanlage für die letzteren höher sein, als die Ausgabe für das besonders erzeugte Sauerstoffgas, welches zur Zeit mit atmosphärischer Luft gemengt nichts kostet, im Zustande dieser Mengung aber grössere Anlagecapitalien erfordert oder geringere Leistungsfähigkeit der Bleikammern bedingt. Vf. hat sich nun Auskunft über die gegenwärtigen Herstellungskosten von Sauerstoffgas verschafft und stellt auf Grund dieser Daten Rechnung über die Rentabilität einer in dem angedeuteten Sinne modificirten Schwefelsäurefabrication an, wodurch er schliesslich zu dem Resultate kommt, dass der gegenwärtige Preis für einen Cubikmtr. 90 proc. Sauerstoff 0,4 Mark bei Weitem noch nicht ein solcher ist, dass der Schwefelsäurefabrikant daran denken könnte, das Gas anzuwenden. Erst wenn man im Stande sein wird, den Preis auf etwa $^1/_9$ herabzumindern, würde man die Schwefelsäure zu demselben Preise produciren können, wie dies mit atmosphärischer Luft gegenwärtig geschieht. Unter diesen Umständen müsste dann der Cubikmtr. 90 procent. Sauerstoff 4,27 Markpfennige kosten u. es scheint nicht, als ob dieser Fall sobald eintreten würde. (Pol. Journ. **214**. 453.)

**G. Lunge,** Ueber die neuesten Fortschritte in der *Soda- und Chlorkalk-Industrie* in England. (Pol. J. **214**. 464.)

**J. F. Siebel,** Zum Capitel *„Sodafabrication"*. Wenn sich auch die folgenden Vorschläge zur Darstellung von Soda im Grossen bei dem gegenwärtigen Zustande der chemischen Technik vielleicht wenig eignen, so dürften doch einige von den anzuführenden Reactionen zu gewissen Zwecken, wobei Soda gewissermaassen als Nebenproduct zu gewinnen wäre, verwendbar sein. Wird neutrales phosphorsaures Natron, bezüglich paraphosphorsaures Natron mit salpetersaurem Natron bei schwacher Rothglühhitze zusammengeschmolzen, so bildet sich unter Entwicklung von Salpetersäure basisch phosphorsaures Natron. — Wird metaphosphorsaures Natron mit salpetersaurem Natron zusammengeschmolzen, so bildet sich ebenfalls basisch phosphorsaures Natron unter Entwicklung von Salpetersäure. — Wird basisch phosphorsaures Natron mit Kohlensäure behandelt, so bildet sich kohlens. Natron u. neutrales phosphors. Natron. — Wird neutrales phosphors. Natron mit einfach kohlens. Ammoniak behandelt, so bildet sich phosphors. Natronammoniak u. kohlens. Natron. Bei dieser Reaction ist zu bemerken, dass man mit conc. Lösung arbeiten muss, damit sich das phosphorsaure Natronammoniak krystallinisch abscheide und das kohlensaure Natron in Lösung verbleibe. Wollte man, wie ein hiesiger Chemiker (in Chicago) bei Wiederholung des Versuchs es machte, das phosphorsaure Natron in wässriger Lösung mit Ammoniakflüssigkeit versetzen und Kohlensäure durchleiten, so würde man ebenfalls kein Resultat erhalten, iudem sich in diesem Falle neben dem phosphorsauren Natronammoniak doppelt kohlensaures Natron bilden würde, welche beide sich krystallinisch ausscheiden würden und beim nachherigen Versuche, sie durch Umkrystallisiren unter Mithülfe von heissem Wasser zu trennen, sich gegenseitig wieder rückzersetzen würden. Man schmilzt zweckmässig das phosphorsaure Natron in seinem Krystallwasser bei ungefähr 40° C. und fügt eine etwas erwärmte äquivalente Menge concentrirter, kohlensaurer Ammoniaklösung hinzu, welche etwas Ammoniak im Ueberschusse enthalten sollte. Beim Erkalten scheidet sich das phosphorsaure Natronammoniak krystallinisch aus und kann von dem in Lösung befindlichen kohlensauren Natron abgepresst werden. — Wird phosphorsaures Natronammoniak erhitzt, so wird bekanntlich das Natronammoniak verflüchtigt, während metaphosphorsaures Natron zurückbleibt.

Um diese Reactionen zu verwerthen, wird man folgendermaassen verfahren. Man schmilzt in einem passenden, retortenähnlichen Gefässe oder Ofen metaphosphorsaures Natron (bezüglich rohe Phosphorsäure beim Beginn der Operation) mit soviel Natronsalpeter zusam-

men, als zur Bildung von basischem Salz nothwendig ist; die dabei sich entwickelnde Salpetersäure, wird auf übliche Weise condensirt. Die so erhaltene Schmelze wird mit wenig heissem Wasser behandelt und Kohlensäure bei atmosphärischem oder höherem Drucke eingeleitet, wobei sich kohlensaures Natron und phosphorsaures Natron bilden. Diese Lösung wird eingedampft, so dass sie bei 40° concentrirt ist ohne phosphorsaures Natron abzuscheiden. Alsdann wird die nöthige Menge concentrirter, kohlensaurer Ammoniaklösung zugefügt und erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst, und die Lösung enthält dann ungefähr $^2/_3$ der dem in dem basisch phosphorsauren Natron enthaltenen Natron entsprechenden Menge kohlensauren Natrons mit etwas Phosphorsalz verunreinigt. Um das Letztere nicht zu verlieren, und auch um das kohlensaure Natron zu reinigen, leitet man Kohlensäure durch die Lösung, wobei sich doppelt kohlensaures Natron ausscheidet, während die Mutterlauge, welche etwas Phosphorsalz und kohlensaures Natron enthält, bei der Auflösung der nächsten Partie basisch phosphorsaurer Natronschmelze nutzbar gemacht werden kann. Das abgepresste Phosphorsalz wird erhitzt, das freiwerdende Ammoniak wieder auf kohlensaures Ammoniak verarbeitet und das metaphosphorsaure Natron wieder mit einer neuen Partie Natronsalpeter zusammengeschmolzen.

Die Hauptschwierigkeit, die sich der praktischen Ausführung dieses Processes entgegenstellt, dürfte wohl der zur Zeit bestehende Mangel eines passenden Materials sein, woraus sich Gefässe herstellen liessen, welche der Einwirkung der Phosphorsäure und der Alkalien in der Glühhitze widerstehen können. Graphitgefässe oder mit Graphit ausgekleidete Retorten oder Flammöfen dürften unter bestehenden Verhältnissen das zweckmässigste sein. Auch würde in der heissen Jahreszeit die Krystallisation einige Schwierigkeiten bereiten. Noch grösser werden die technischen Schwierigkeiten, wenn man statt Natronsalpeter Kochsalz anwenden will. Auch dieses wird von Phosphorsäure, bezüglich meta- und paraphosphorsaurem Natron, unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt, allein es bedarf hierzu sowohl einer höheren Temperatur als auch der Mitwirkung von überhitztem Dampfe, um den zur Zersetzung nöthigen Sauerstoff und Wasserstoff zu liefern, und dürfte dieser Process bei den sich hierbei bietenden Schwierigkeiten, in seiner Anwendung auf Kochsalz, vorläufig wenig Aussichten haben. Wo locale Umstände die Darstellung von Salpetersäure verlangen und wo schwefelsaures Natron keinen Werth hat, möchte der Process hingegen lohnend sein. Die Borsäure, sowie deren saure, neutrale, alkalische Salze verhalten sich, wie Vf. gefunden hat, gegenüber den salpetersauren und salzsauren Alkalien, sowie gegenüber der Kohlensäure und dem kohlensauren Ammoniak der Phosphorsäure analog, indessen treten hier dieselben technischen Schwierigkeiten auf. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1786.)

**W. Wolters**, Ueber das *Treiben der Cämente*. (Pol. J. **214**. 392.)

**W. F. Gintl**, Ueber *Stärke- und Albuminfabrication* und Verwerthung der Nebenproducte derselben. (Pol. J. **214**. 221.)

**Friedmann's** *Kohlenoxyd-Gasheizung* für Schiffsdampfkessel. (Pol. J. **214**. 354.)

---

## Ueber Leichenverbrennung und Friedhöfe,

von

FERD. FISCHER.

In der ersten Abtheilung dieser Abhandlung giebt Vf. historische Notizen über die Verbrennung der Leichen bei den Alten, bespricht dann die chemischen Bedingungen des Leichenverbrennungsprocesses und beschreibt die bis jetzt in Vorschlag gebrachten Methoden. — In einer zweiten Abtheilung fährt er dann fort, wie folgt:

Fragen wir nun nach den Gründen, weshalb die bisherige Bestattung durch die Leichenverbrennung ersetzt werden soll, so wird angegeben:

1. Die Beerdigung inficirt Boden, Grundwasser und Luft; 2. es fehlt an Platz für die Friedhöfe; 3. die Beerdigung ist zu theuer; 4. die Verbrennung schützt gegen das Lebendig-Begrabenwerden; 5. die Beerdigung lässt die Gräberschändung zu; 6. die Beerdigung ist unästhetisch.

Die ausserdem von LIEBALL (Der Welt Verderben durch Leichenbeerdigung, und das neue Paradies durch Leichenverbrennung, München 1868) vorgebrachten Gründe für Leichenverbrennung entziehen sich jeder ernsten Besprechung.

1. Auf die Vergiftung des Bodens, des Wassers und der Luft wird allgemein

das Hauptgewicht gelegt. So erzählt namentlich Ullersperger, dass im J. 1771 bei einer Beerdigung drei Personen in der stickstoffhaltigen (wohl richtiger kohlensäurehaltigen) Atmosphäre des frisch ausgehobenen Grabes erstickt seien, ferner, dass schon im Jahre 1711 ein Arzt gesagt habe, geöffneten Grüften entströme eine verderbliche Luft, „woran jedes lebende Wesen unversehens ersticken kann." Selmi behauptet, in der Luft über den Gräbern befinde sich ein organischer Körper, das Septopneuma (?) — Mit derartigen oberflächlichen Angaben wird eben Nichts bewiesen.

Bekanntlich bestehen die festen und flüssigen menschlichen Auswurfstoffe im Wesentlichen aus in Zersetzung begriffenen Bestandtheilen unseres Körpers, erstere mit fäulnissfähigen Speiseresten vermischt. Nun haben aber die neueren Beobachtungen ergeben, dass gerade diese Auswurfstoffe die Träger der Infection bei Ruhr, Typhus und Cholera sind. Prof. v. Gietl schliesst aus seinen langjährigen Beobachtungen, dass der Leib und die Leiche der Cholerakranken, wenn rein gehalten, nicht anstecken, dass dagegen die diarrhöischen Stühle die Erzeuger und Träger des Ansteckungsgiftes sind. Qualitativ sind die menschlichen Auswurfstoffe also gefährlicher, oder doch mindestens ebenso bedenklich als die Leichen selbst. Bei einer mittleren Sterblichkeit von 24 auf 1000 und einem Durchschnittsgewichte der Leichen von 40 Kilogrm. mit 32,5 p. c. organischen Stoffen liefern 1000 Menschen also jährlich 312 Kilogrm. organische Substanz in ihren Leichen. An Auswurfstoffen geben dieselben nach Wolf und Lehmann jährlich 33170 Kilogrm. Fäces, darin 7200 Kilogrm. organische Stoffe, 428300 Kilogrm. Urin und darin 15000 Kilogrm., zusammen also 22200 Kilogrm. fäulnissfähige Substanz. Der Mensch liefert also in seiner Leiche nur 1,4 p. c. derjenigen organischen Stoffe, welche er bei Lebzeiten ausscheidet, ja bei Berücksichtigung der sonstigen Abfälle kaum 0,5 p. c.; Fleck berechnet für Dresden sogar nur 0,3 p. c.

Die fäulnissfähigen Stoffe der menschlichen Leichen sind also qualitativ und quantitativ fast verschwindend gegen die Massen, welche der Mensch bei Lebzeiten der Luft, dem Boden und dem Wasser überliefert.

Dieses wird bestätigt durch die Untersuchung der Grundwasser. So hat Pettenkofer für München, Weltzien für Karlsruhe, Reich für Berlin, Fleck für Dresden und Bach für Leipzig gezeigt, dass die Brunnenwasser der Kirchhöfe weniger Fäulnissproducte enthalten als die meisten städtischen Brunnenwasser, welche unter dem Einflusse von Abortsgruben, unreinen Strassengossen u. schlecht angelegten Canälen stehen. Auch die im behördlichen Auftrage vom Vf. ausgeführten Analysen (S. 92 und 93) zeigen, dass das Grundwasser eines der ältesten Kirchhöfe Hannovers weniger Fäulnissstoffe enthält als eine grosse Anzahl öffentlicher und Privatbrunnen.

Die Behauptung, dass durch Einführung der Leichenverbrennung die Inficirung des Bodens und des Wassers vermieden werde, ist demnach durchaus falsch. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass nicht einige der jetzigen Friedhöfe gesundheitsschädlich sind. Namentlich sollte die Aufstellung der Särge in ausgemauerten Gruben nicht gestattet werden; die Särge können nicht völlig dicht sein, so dass die gasförmigen Zersetzungsproducte direct in die Atmosphäre entweichen. Dass ferner Friedhöfe, welche in unmittelbarer Nähe der Wohnungen liegen, geschlossen werden müssen, ist selbstverständlich. In Italien soll die Entfernung der Begräbnissplätze von den Wohngebäuden 100 Meter, in Sachsen 136, in Oesterreich und Frankreich 200 Mtr. betragen; der hygieinische Congress zu Brüssel im Jahre 1852 forderte 400 Mtr.

Ein Friedhof sollte stets mindestens 1000 Mtr. von dem Orte entfernt angelegt werden. Am günstigsten für die Verwesung ist ein trockner thonhaltiger Sandboden. Thonboden hindert den Zutritt der Luft, und loser Kiesboden hat ein zu geringes Absorptionsvermögen, so dass unter Umständen Zersetzungsproducte entweichen könnten, bevor sie von dem Sauerstoffe der Luft völlig oxydirt und unschädlich ge-

macht sind, obgleich selbst in diesem Falle keine nennenswerthe Verunreinigung der Atmosphäre zu befürchten ist. Der Boden sollte 3 Mtr. tief drainirt, das Drainwasser auf eine Wiese geleitet werden; etwa abfliessende faulige Wasser würden so auf die einfachste und zuverlässigste Weise desinficirt und unschädlich gemacht. Selbstverständlich gebietet es die Vorsicht, nicht einen Platz zu wählen, dessen Grundwasser nach einem in der Nähe liegenden bewohnten Orte oder gar nach einer städtischen Wasserversorgungsanlage abfliessen. Der Sarg muss mit einer 1,5 Mtr. dicken Schicht Erde bedeckt sein; ein Grab darf nicht früher als nach 30 Jahren wieder benutzt werden. Gewiss würde es sich auch empfehlen, in die Särge eine Schicht Eisenoxyd und Kalk zu bringen.

2. Der zweite angebliche Nachtheil der Beerdigung, dass es an Platz für Anlage der Friedhöfe fehle, und dass der Landwirthschaft eine ungeheuer grosse Fläche entzogen werde, ist ebenso wenig gerechtfertigt. Ein Verstorbener sollte doch wenigstens 2 bis 3 Quadratmtr. auf 30 oder 40 Jahre beanspruchen können, um der Erde zurückzugeben, was er von ihr genommen.

3. Die Beerdigung ist zu theuer und bedingt grosse Holzverschwendung. Es ist wirklich nicht einzusehen, welche Ersparung die Leichenverbrennung bieten soll, die nicht auch bei der Beerdigung zu erreichen ist. Will man etwa die Leichen nur in ein Tuch gehüllt verbrennen, so können sie auch ohne Sarg beerdigt werden, wie dieses nach Kriegk bis zum 17. Jahrhundert noch allgemein üblich war. (Deutsches Bürgerthum im Mittelalter. Neue Folge.)

4. Die Behauptung, dass durch die Leichenverbrennung jede Möglichkeit genommen ist, einen Scheintodten lebendig zu begraben, verdient kaum eine ernste Besprechung. Wir wollen unsere Verstorbenen ebenso wenig lebendig verbrennen, als lebendig begraben. Es sollte überhaupt nicht mehr vorkommen, dass Jemand beerdigt wird, bevor der Tod durch einen Arzt constatirt ist, in zweifelhaften Fällen durch Section.

5. Die Gefahr der Gräberschändung bei der bisherigen Bestattungsweise ist für Deutschland nicht vorhanden und dürfte selbst für England, wo man sogar Patente für Befestigung der Leichen in den Särgen genommen hat, mindestens stark übertrieben sein. Jedenfalls ist die Gefahr der Aschenschändung weit grösser, mögen die Aschenkrüge in gemeinschaftlichen Hallen, Columbarien, oder in den Wohnungen der Ueberlebenden aufbewahrt werden.

6. Auf den Vorwurf, die Beerdigung sei unästhetisch, näher einzugehen, ist hier nicht der Ort. Es liegt jedoch in der bisherigen Bestattung ein durch alle sophistischen Künste nicht weg zu leugnender poetischer Gedanke, der vielleicht durch die feierliche Verbrennung auf einem Scheiterhaufen unter freiem Himmel, niemals aber durch die Feuerbestattung in einem Ofen ersetzt werden kann.

Wenn übrigens die bisherigen Versuche mit dem Siemens'schen Ofen auch befriedigend ausgefallen sind, so werden sich doch bei minder sorgfältiger Behandlung des Apparates gewiss übelriechende Gase entwickeln, welche für die Umgegend mindestens ebenso unangenehm sind als jene eines Friedhofes.

Auch criminalistische Bedenken stehen der Leichenverbrennung entgegen. Wie manches Verbrechen ist schon durch Exhumirung der Leichen entdeckt worden. Der Vorschlag von Ullersperger, den Magen mehrere Jahre aufzubewahren, ist doch völlig unausführbar.

Gegen eine facultative Leichenverbrennung, nach vorausgegangener Section durch zwei Aerzte, wird allerdings kaum etwas einzuwenden sein, als dass sämmtliche angebliche Vortheile dieser sogenannten Feuerbestattung dadurch völlig hinfällig werden.

Das Bedürfniss, die Leichen zu verbrennen, ist vorläufig offenbar nicht vorhanden. Erst möge man für zweckmässige Beseitigung und Verwerthung der

1 Liter Wasser enthält Milligrammäquivalente:

| Nr. | Standort | Chlor | Schwefels. | Kohlens. | Salpeters. | Salpetrige Säure | Ammoniak | Organische Stoffe | Calcium | Magnesium | Härte | | Mikroskopische Prüfung | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | Veränderl. | Gesammt | | |
| 1 | Andreaskirchhof | 2,23 | 4,64 | 5,18 | 3,55 | 0,027 | 0 | 0,448 | 12,85 | 2,56 | 17,22 | 43,15 | Braun, blau u. violet gefärbte organische Massen mit kleinen Kugelbakterien. Einige grosse Gypskrystalle | Umgeben von alten und neuen Gräbern |
| 2 | Desgl. Röhrenbrunnen | 2,52 | 5,11 | 3,66 | 2,04 | 0,026 | 0 | 0,336 | 11,05 | 2,44 | 12,71 | 37,77 | Braun bis violet gefärbte organische Substanz mit Zooglöa-ähnl. Massen | |
| 3 | Kurzestrasse | 3,85 | 5,21 | 2,94 | 3,25 | Spur | Spur | 0,418 | 12,45 | 4,32 | 14,57 | 46,96 | Blaue organische Stoffe mit einigen Stäbchenbakterien | 5 bis 15 Mtr. vom Andreaskirchhofe entfernt |
| 4 | Langelaube | 1,56 | 4,78 | 3,70 | 2,48 | 0 | 0 | 0,386 | 9,25 | 2,76 | 10,36 | 33,63 | Schön violet gefärbte organische Substanz mit gestreckten Zellen. Gut ausgebildete Gypskrystalle | |
| 5 | Brühlstrasse | 3,87 | 5,88 | 5,65 | 2,36 | stark | 0 | 0,395 | 13,27 | 4,23 | 16,48 | 49,00 | Graue und blaue organische Stoffe, Gypskrystalle mit undeutl. Kanten, hygroskopische Salze | |
| 6 | Körnerstrasse | 1,69 | 3,66 | 1,45 | 2,42 | Spur | 0 | 0,220 | 8,05 | 2,52 | 6,72 | 29,59 | Braun, gelb u. schön violet gefärbte organ. Substanz mit einigen Kugelbakterien. Farblose Kalkkrystalle | |
| 7 | Desgl. | 0,94 | 5,01 | 2,62 | 2,17 | 0 | 0 | 0,205 | 7,55 | 2,42 | 7,84 | 27,91 | Wenige graue u. schön violette organische Stoffe, sehr kleine Kalkkr. | |
| 8 | Desgl. | 1,88 | 4,64 | 2,44 | 0,98 | Spur | Spur | 0,196 | 7,10 | 3,10 | 9,10 | 28,56 | Etwas blau gefärbte organ. Subst. und graue, Zooglöa-ähnliche Massen. Gut ausgebildete Gypskrystalle | |
| 9 | Desgl. | 1,85 | 4,05 | 2,88 | 3,17 | 0,039 | 0 | 0,328 | 9,90 | 2,62 | 10,64 | 35,06 | Grau und violet gefärbte organische Stoffe mit einigen Kugelbakterien grosse Gypskrystalle | 5 — 15 Mtr. vom Andreaskirchhofe entfernt |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | Josephstrasse | 1,02 | 2,68 | 2,70 | 2,03 | Spur | 0 | 0,852 | 6,25 | 2,35 | 7,59 | 24,08 | Viel blauschwarz und violet gefärbte organ. Substanz mit Stäbchenbakterien | |
| 11 | Desgl. | 3,32 | 3,60 | 2,95 | 2,88 | Spur | 0 | 0,482 | 8,35 | 2,70 | 10,54 | 30,94 | Graue, weniger blaue Fäulnissstoffe. Gypskrystalle u. hygroskop. Salze | 5 bis 15 Mtr. vom Andreaskirchhofe entfernt |
| 12 | Theodorstr. | 1,74 | 4,79 | 3,20 | 1,30 | 0 | 0 | 0,246 | 8,22 | 3,24 | 11,58 | 32,09 | Violetblaue organ. Subst. mit wenigen Bakterien, einige schöne Gypskrystalle | |
| 13 | Bahnhof | 2,73 | 5,88 | 4,20 | 1,72 | sehr stark | 0 | 0,654 | 10,05 | 3,45 | 14,98 | 37,80 | Viel organ. Stoffe mit sehr kleinen Kugelbakterien u. violetten Pilzfäden | Als „Trinkwasser“ für das reisende Publikum verwendet |
| 14 | Königstrasse | 2,39 | 4,80 | 3,66 | 2,88 | stark | Spur | 0,834 | 10,87 | 2,92 | 14,87 | 38,61 | Desgleichen | |
| 15 | Am Schiffgraben | 3,43 | 5,06 | — | 2,60 | Spur | 0 | 0,664 | 10,15 | 2,15 | 12,32 | 34,44 | Auffallend viel braun, gelb u. violet gefärbte Fäulnissproducte | |
| 16 | Ihmestrasse 2 | 23,65 | 8,63 | 7,50 | 1,46 | 0 | 6,14 | 2,275 | 18,42 | 5,08 | 36,76 | 65,80 | Sehr viel graue, weniger blaue organische Stoffe mit Bakterien | D. Wasser schäumt stark vgl. Pol. J. 1874. **212** 405 |
| 17 | Vahrenwalderstrasse | 7,37 | 6,89 | — | — | sehr stark | sehr stark | 4,084 | 15,07 | 3,24 | 17,75 | 51,27 | Sehr viel braun u. blau gefärbte organische Massen mit zahlreichen violet gefärbten Pilzfäden | Trübe |
| 18 | Röhrenbrunnen auf der Bult | 0,68 | 0,27 | — | 0,03 | 0 | 0 | 0,843 | 3,54 | 0,29 | 9,2 | 10,7 | Schwach braun gefärbte Stoffe und kleine Kalkkrystalle | Torfiger Untergrund |
| 19 | Grenzwerth | 1—2 | 2 | — | 0,5 | 0 | 0 | 0,25 | 4 | 2 | — | 16,8 | | Vergl. Pol. J. 1873. **210**. 287 u. 300 |

übrigen 99 p. c. fäulnissfähiger Stoffe, welche der Mensch bei Lebzeiten liefert, sorgen, gute Canäle, Wasserleitungen u. dergl. ausführen und für Verbesserung der Friedhöfe thätig sein, und dann zur Prüfung der Leichenverbrennungsfrage zurückkehren. (Polyt. Journ. 214. 382. 477.)

## Technische Notizen.

**Ueber die Anwendung des Indigos in der Druckerei nach dem neuen Verfahren mit hydroschwefligsaurem Natron,** von Ch. Gros-Renaud. (Schluss.)

*Farbe zum directen Aufdruck* (d. h. zu deren Bereitung man den Indigo direct verwendet). In einen Kessel bringt man $3^3/_4$ Kil. mit Wasser gemahlenen Indigo, welcher in 15 Lit. der Flüssigkeit 2 Kil. Indigo enthält. Man erhitzt und setzt 3 Kil. gepulvertes Gummi hinzu, lässt auflösen und fügt noch 5 Kil. gesättigtes hydroschwefligsaures Natron, dann 450 Grm. Kalkmilch hinzu. (Es ist immer eine Kalkmilch gemeint, welche per Liter 200 Grm. enthält.)

Man erhitzt 20 Minuten lang auf 70° C., lässt auf 40° abkühlen und fügt noch $1^1/_2$ Kil. gesättigtes Hydrosulphit und nachher 450 Grm. Kalkmilch hinzu.

*Farben mit reducirtem Indigoniederschlag.* Starke Farbe mit 40 Grm. Indigblau per Kilogramm. 20 Kil. Gummiblau, 6 Kil. saures Hydrosulphit, $3^1/_2$ Kil. Kalkmilch (1700 Grm. zur Sättigung des Hydrosulphits und 1800 Grm. zur Auflösung des Indigweiss), $5^1/_2$ Kil. gesättigtes Hydrosulphit. 2 Kil. Wasser oder nach Bedürfniss mehr oder weniger starkes Gummiwasser. Man erwärmt im Wasserbade auf 30 bis 35° C.

Dünne Farbe mit 40 Grm. Indigblau per Kilogramm. 20 Kil. Gummiblau, $10^3/_4$ Kil. gesättigtes Hydrosulphit, 1,866 Kalkmilch. 1 Kil. Wasser oder Gummiwasser. Man erwärmt auf 30 bis 35°.

Dünne Farbe mit 30 Grm. Indigblau per Kilogramm. 10 Kil. Gummiblau, 6 Kil. starkes oder schwaches Gummiwasser, 7 Kil. gesättigtes Hydrosulphit, 950 Grm. Kalkmilch. Man erwärmt auf 30 bis 35°.

Schwache Natronfarbe mit 15 Grm. Indigblau per Kilogramm. 4,410 Kil. Gummiblau. 8 Kil. gesättigtes Hydrosulphit, 6 Kil. Wasser oder gewöhnliches Gummiwasser, 420 Grm. kaustische Natronlauge von 36° B. Man erhitzt auf 30 bis 35°.

Dextrinfarbe mit 17 Grm. Indigblau per Kilogramm. 1,080 Kil. reducirten Indigoniederschlag (dichten Niederschlag ohne Gummi) rührt man ein in 14 bis 15 Kil. Dextrinwasser (8 Kil. blondes Dextrin und 5 Lit. kochendes Wasser), $5^1/_2$ Kil. gesättigtes Hydrosulphit und 420 Grm. Natronlauge von 36° B. oder Kalkmilch. Man erhitzt auf 30 bis 35°.

Bei den obigen Farben kann man für specielle Zwecke ohne Nachtheil die Kalkmilch durch das gleiche Gewicht reiner kaustischer Natronlauge von 36° B. ersetzen.

Bei den directen Blaus, auch wohl bei den mit dem Niederschlage hergestellten, ist es unerlässlich, einen grossen Ueberschuss von Hydrosulphit anzuwenden, sei dies nun das saure oder das gesättigte Salz, je nach der Art der Farbe, welche man erzeugen will; denn bei der Bereitung der Farbe geht eine bedeutende Quantität Hydrosulphit in schwefligsaures Natron über. Um diese durch die Gegenwart der Luft bewirkte Oxydation zu paralysiren, und den Indigo im reducirten Zustande zu erhalten, muss man in diesem Falle 350 Grm. gesättigtes Hydrosulphit auf das Kilogramm Farbe anwenden, welches 40 Grm. Indigblau enthält.

Zur Auflösung einer Quantität des Niederschlages, welche 40 Grm. Indigblau repräsentirt, sind 33 Grm. Kalkmilch hinreichend. Indessen muss man diese Quantität vermehren, indem man 53 Grm. anwendet, um ein regelmässiges und brauchbares Resultat zu erzielen; es entsteht dann die basische Indigokalkverbindung.

Bei Anwendung von mehr als 40 Grm. Indigblau per Kilogramm Farbe fällt das Blau nicht erheblich dunkler aus. Man kann indess eine Farbe mit 50 Grm. Indigblau per Kilogramm anwenden, wenn es sich um den Druck zarter Muster handelt, für welche man ein kräftiges Blau gebraucht.

Die Farben müssen auf 30 bis 35° C. erwärmt werden, um den Aufdruck auszuhalten, ohne sich zu oxydiren. Gros-Renaud hebt besonders hervor, dass man nur mit warmen Farben arbeiten soll. Auf diese Weise druckt er 8—10 Stück, ohne das Chassis zu leeren.

*Behandlung der gedruckten Stücke.* Damit eine Farbe ein gutes Resultat giebt, darf sie nicht zu schnell zum Druck kommen. Die Farben sind die besten, welche bis zum anderen Morgen eine grüne Farbe zeigen. Je dünner die Farben sind, desto vollkommener fällt der Druck aus, weil solche Farben weniger schäumen, als dicke. Auch hat man gefunden, dass es vortheilhafter ist, im Chassis ohne Auffüller zu arbeiten. Die Rouleaux, mit denen man druckt, sollen, besonders im Winter, schwach erwärmt werden. Sind die Farben aufgedruckt, so breite man die Stücke bis zum anderen Morgen an einem luftigen Orte aus. Ist es aber nöthig, so passire man sie sofort nach dem Aufdruck durch ein lauwarmes schwaches Chrombad. In beiden Fällen hänge man dann eine halbe Stunde lang in den Fluss, wasche wie gewöhnlich in der Waschmaschine und seife $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang bei 50 bis 60° C.

Ist das Weiss nicht rein, so chlorire man mit Dampf. Ist das Hydrosulphitblau neben anderen Farben aufgedruckt, so lasse man die Stücke die für die anderen Farben nöthigen Operationen durchmachen, ohne auf das Blau weiter Rücksicht zu nehmen. Denn die Passagen durch Soda, schwächere oder stärkere Schwefelsäure, warme oder kalte Chrombäder, alkalische chromsaure Kalkbäder, kieselsaures Natron oder phosphorsauren Kalk u. Kali, Kuhkoth etc. haben auf das mit Hydrosulphit fixirte Indigblau keinen wesentlichen Einfluss.

Oft hat man die grosse Veränderlichkeit der neuen Farbe hervorgehoben. Dieselbe ist allerdings bei Einwirkung der Luft und bei falscher Behandlung Veränderungen unterworfen. Man hat indess eine Quantität Farbe nach England und eine andere Portion in einem luftdicht verschlossenen Glase nach Amerika geschickt, und beide Sendungen haben, an ihrem Bestimmungsorte zum Drucke verwendet, sehr gute Resultate gegeben.

Man hat noch geltend gemacht, man könne nicht mehr als ein Stück drucken, wenn die folgenden nicht sehr matt ausfallen sollen. Dieser Vorwurf ist indessen nicht begründet; denn der Unterschied in der Farbe eines zuerst und eines später gedruckten Stückes ist gar nicht zu merken. Gros-Renaud arbeitet allerdings stets mit der Vorsicht, dass das Niveau der Farbe im Chassis immer das gleiche sei. In diesem Falle ist der Schaum weniger zu fürchten.

Damit man die Vortheile, welche die neue Erzeugung des Solidblau mit sich bringt, gehörig würdigen könne, sei schliesslich bemerkt, dasss man dieses Blau mit Anilinschwarz, Puce aus Naphtylamin, Chromorange, Catechu mit Application oder chromirt, Krapproth und Lila, Roth und Puce aus Garancin, mit Aetzgarancinroth mit blauem Unterdruck und Aetzweiss mit blauem Unterdruck, mit Chamois etc vereinigen kann. Für die Dampfartikel ist der Vortheil nicht so gross; denn beim Dämpfen wird eine namhafte Quantität Indigo zerstört. Ohne Zweifel geschieht dies durch eine secundäre Einwirkung der schwefligsauren und doppeltschwefligsauren Salze auf das Indigblau.

*Prüfung des schwefligsauren Natrons.* Zur Prüfung des Disulphits bringt man in eine enghalsige Stöpselflasche 20 Grm. gepulvertes Indigblau, giesst 200 Grm. lauwarmes Wasser und 100 Grm. Natronlauge von 36° B. darauf, mischt und setzt 100 Grm. saures Hydrosulphit, aus dem zu prüfenden Disulphit erhalten, hinzu. Erfolgt die Reduction nach einigen Minuten und in derselben Zeit, wie bei einem aus anerkannt gutem Disulphit herrührenden Hydrosulphit, so hat man es mit gutem Salze zu thun.

*Wiedergewinnung des Indigos.* Zu den grossen Vortheilen des Verfahrens mit Hydrosulphit gehört auch die Leichtigkeit der Wiedergewinnung des Indigos aus alten Farben und Farbresten. Man verfährt dabei, wie folgt.

In eine Kufe oder einen Kessel von 200 Lit. Inhalt bringt man 40 bis 50 Kil. Farbreste, setzt etwa 130 Lit. Wasser hinzu, lässt drei Viertelstunden lang kochen, giesst nach und nach eine Mischung von 5 Kil. Schwefelsäure und 10 Lit. Wasser hinzu und lässt noch drei Viertelstunden lang kochen, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. Man giesst die Flüssigkeit dann in eine grosse Holzkufe mit Wasser, wäscht den Indigo durch Decantiren, bis die Waschwasser nicht mehr sauer sind und bringt den Schlamm auf ein Filter. Man kann den Teig direct benutzen, wenn man vorher den Gehalt desselben an Indigo festgestellt hat.

Scheurer in Thann hat für das neue Verfahren einen wirklichen Vortheil von 60 p. c. constatirt, ungerechnet den Indigo, welchen man aus den Farbresten wiedergewinnt. (Reimann's Färberzeitung; Pol. C.-Bl. **28**. 1165.)

**Künstliche Därme aus Pergamentpapier.** Schon vor Jahren dachte man daran, das vegetabilische Pergament zur Herstellung von Därmen zu benutzen. Alles Neue führt sich aber schwer ein, directes Bedürfniss war auch nicht vorhanden und das Fabrikat den Anforderungen noch nicht genügend, so dass diese Art der Verwendung des Pergamentpapieres Problem blieb bis zum Jahre 1870, wo die Berliner Erbswurstfabrik mit der Beschaffung natürlicher Därme, welche sie in kolossalen Mengen verarbeitete, in Verlegenheit kam. Unter den damaligen Lieferanten der Erbswurstdärme ragt besonders die Papier- und chemische Fabrik in Helfenberg bei Dresden hervor, die sich auch jetzt das Verdienst erworben hat, im Gegensatze zu der damaligen immer mangelhaften Handarbeit zur Zeit einen endlosen Darm mittels Maschine zu fabriciren. Während früher zu einer täglichen Production von 25,000 rh. Fuss 50 Personen nöthig waren, liefert die neue von der Dampfmaschine getriebene Maschine in derselben Zeit dasselbe Quantum bei einer Bedienung von 3 Personen. Das auf einer Papierdrehbank in Streifen geschnittene endlose Pergamentpapier läuft in die Maschine ein, wird daselbst genässt, in Darmform gebracht, geklebt, getrocknet, geglättet und zu 100 Meterringen mittels Zählapparat abgemessen.

Die Verwendung der künstlichen Därme ist eine vielseitigere wie die der natürlichen; sie dienen Stoffen als Emballage, wo früher Niemand an die natürlichen Därme dachte. Wir nennen hier die Schuhwichse, die, weil Holzschachteln schwer zu beschaffen, neuerdings in Pergamentpapierdarm eingespritzt und in Wurstform in den Handel gebracht wird. Desgleichen pressen jetzt einige Fabriken die künstliche Schmalz-, sogenannte Fassbutter in Pergamentpapierdärme ein und stellen so Butterwürste von 12 bis 15 Cmtr. Durchmesser und 50 bis 80 Cmt. Länge her. Es werden dadurch die kostspieligeren, eingussdichten Fässer erspart; die Butterwürste können in jede beliebige Kiste verpackt werden und der Detaillist verkauft in handlicherer, eleganterer Form, in Wurstscheiben. In Bierbrauereien benutzte man bisher den natürlichen Darm zum Abfüllen des Bieres und war man immer

der Unannehmlichkeit ausgesetzt, dass derselbe stinkend wurde oder von den Mäusen oder Ratten zerfressen wurde. In Sachsen wird z. B. fast ausschliesslich der künstliche Darm angewandt, und hat die Helfenberger Fabrik den Herren Brandt u. Warmuth, Gummiwaarenfabrik in Dresden, den Alleinverkauf speciell zu diesem Zwecke übertragen.

Es würde zu weit führen, wenn wir alle Anwendungen des Pergamentpapierdarmes aufzählen wollten; wir wollen deshalb zum Schlusse nur noch der nächstliegendsten und bedeutendsten, wo er zugleich die grösste Zukunft hat, der in Schlächtereien, gedenken. Obgleich der künstliche Darm, wenigstens in den dünneren Dimensionen, theurer wie der natürliche ist, so bietet er dem letzteren gegenüber die Vortheile, dass er jedes Putzen, welches bekanntlich einen bedeutenden Zeitaufwand erfordert, erspart, dass sich die Wurst, so lange sie aus frischem Fleisch, Blut etc. bereitet ist, länger wie in natürlichen hält, da die Verwesung der Wurst stets an der Aussenseite, beim Darme, beginnt und entschieden den Vorzug der grösseren Appetitlichkeit vor dem natürlichen hat. Zu beobachten ist bei der Benutzung in Schlächtereien Folgendes: Um möglichst viel Darm an die Wurstspritze anschieben zu können, muss, da der Pergamentpapierdarm nicht so geschmeidig wie der natürliche und sich desshalb nicht so dicht, wie jener zusammenschieben lässt, dass Spritzrohr der Wurstspritze durch Anlöthen eines Zinnrohres oder verzinnten Kupferrohres auf 50 Cmtr. verlängert werden; die Wurst ist sehr fest zu spritzen und alle Würste, mit Ausnahme der Presswurst, sind aufzuhängen, nicht zu legen, da sie beim Hängen, besonders Kochwürste, ein schöneres Ansehen erhalten. Der Darm hält das Kochen, ebenso wie der thierische aus, da die Naht vollständig unlöslich ist; nur darf das Unterbinden nicht mit zu dünner Schnur bewerkstelligt werden. Von der Anwendung von Hölzern, Zusteckern ist ganz abzusehen.

Die Fabrik liefert die Därme verschiedener Dimensionen in endlosen Ringen von 100 Mtr. Länge und ist auch der Preis demgemäss beziffert und zwar

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. 1 | Bratwurstdärme | 40 | Mmtr. | br. 1 | Thlr. | 15 | Sgr. |
| Nr. 2 | Kranzdärme | 60 | „ | „ 1 | „ | 20 | „ |
| Nr. 3 | Mitteldärme | 84 | „ | „ 2 | „ | 20 | „ |
| Nr. 4 | Plumpdärme | 108 | „ | „ 3 | „ | 20 | „ |
| Nr. 5 | oder | 140 | „ | „ 4 | „ | 20 | „ |
| Nr. 6 | Buttdärme | 175 | „ | „ 6 | „ | — | „ |

Aufträge sind einzuschicken an die „Papier- und chemische Fabrik in Helfenberg bei Dresden." Muster werden gratis verschickt. (Pol. Notizbl. 29. 235.)

**Einiges über das Klären der weingeistigen Schellacklösung,** von A. Peltz. Die Herstellung einer klaren weingeistigen Schellacklösung hat schon vielfältige Versuche veranlasst, jedoch ist bisher noch keiner, ausser der langdauernden Filtration, befriedigend ausgefallen. Bekanntlich erhält man durch Digestion von 1 Theil Schellack mit 6 bis 7 Theilen 90proc. Weingeist eine Lösung, die warm fast klar ist, sich aber nach dem Erkalten trübt und selbst nach wochenlangem Stehen nur zur Hälfte klärt. Die Methode, gröblich gepulverten Schellack mit soviel Weingeist zu übergiessen, dass die Masse die Consistenz eines mässig dünnen Breies erhält und öfteres Umschütteln, liefert, nachdem der noch fehlende Weingeist zugesetzt, nach Verlauf von 8 bis 10 Stunden, zwar eine gleichmässige, nicht mehr absetzende, aber keine klare Elüssigkeit.

Ein anderer Vorschlag, die weingeistige Schellacklösung mit Knochenkohle zu kochen und filtriren, giebt wohl eine hellerfarbene Flüssigkeit, allein die Knochenkohle führt durch die Aufsaugung immer doch Verlust herbei.

Die Aufgabe, die dem Vf. gestellt war, lautete: eine klare, weingeistige Schellacklösung in kurzer Zeit und ohne grossen Verlust herzustellen. Die bisherigen Ermittelungen über den im Schellack bis zu 5 p. c. vorkommenden, seine weingeistige Lösung trübenden Körper, welchen einige Autoren als „Wachs", andere als „Fettsäuren" bezeichnen, lenkte die Aufmerksamkeit zuerst auf ein Abscheidungmittel dieses Körpers aus dem Schellack, bevor letzterer gelöst wird. Jedoch führten verschiedene Versuche, den Schellack durch Kochen mit Wasser, dem aufsteigend von 1 bis 5 p. c. je nachdem Kalk, Natron oder Ammoniak zugesetzt worden, zu reinigen, zu keinem günstigen Resultate. Ein etwas grösserer Zusatz von Natron oder Ammoniak löst den Schellack vollständig auf. Es musste daher ein anderer Weg eingeschlagen werden, um die Aufgabe einer befriedigenden Lösung entgegenzuführen.

Zunächst stellte sich Vf. eine Schellacklösung (1 Schellack und 6 Thl. Weingeist von 90 p. c.) bei gewöhnlicher Temperatur her, was unter öfterem Umschütteln in 10 bis 12 Stunden bewerkstelligt wurde; alsdann setzte er dem Gewichte nach halb so viel als Schellack in Arbeit genommen war kohlensaure Magnesia zu und erwärmte die Mischung bis 60° C. Die erhaltene Flüssigkeit klärte sich schneller, als eine Schellacklösung ohne Magnesiazusatz, liess sich auch schneller filtriren, genügte aber den Anforderungen nicht. (Schluss folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

mar. 20

No. 7. **Chemisches** 17. Februar 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die antiseptische Eigenschaft der Salicylsäure, gegenüber der der Carbolsäure, von JUL. MÜLLER. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**Fr. C. G. Müller**, zweite Mittheilung über die *Diffusion der Gase* durch die Wandung der Seifenblasen. Die vor Kurzem (C.-Bl. 1874. 753) mitgetheilten Versuche hat Vf. neuerlich so modificirt, dass dieselben zugleich als überraschende *Vorlesungsversuche* gelten können. Man füllt eine mit der Oeffnung nach unten in ein Stativ gespannte Glasglocke mit demjenigen Gase, welches in die Blase hineindiffundiren soll (Leuchtgas, Aethylen, Wasserstoff etc.) und schiebt das Rohr mit der Seifenblase hinein. Nach einer halben Minute wird die Blase ein brennbares Gemisch von Leuchtgas etc. und Luft enthalten. Um dies zu demonstriren, entfernt man den das Rohr schliessenden Schlauch mit Quetschhahn. Wie bekannt, zieht sich die Blase wie ein elastischer Kautschukballon langsam zusammen und treibt ihren Inhalt aus dem Rohre hinaus. Nähert man nun dem in eine Spitze von 1 Mmtr. Weite ausgezogenen Ende des Rohres eine Flamme, so entzündet sich das ausströmende Gas und es wird ein kleines Flämmchen sichtbar, welches etwa 10 Secunden brennt. Dasselbe ist freilich nicht weithin sichtbar, sein Vorhandensein lässt sich aber einfach dadurch zeigen, dass man ein Hölzchen daran entzündet. Wenn man die Glocke vorher innerlich befeuchtet, so hält sich die Seifenblase länger, da ihre Feuchtigkeit in der mit Wasser gesättigten Atmosphäre nicht verdunstet. Dass bei diesen Versuchen eine wahre Diffusion stattfindet, dass also die Gasmoleküle frei durch die intermolecularen Räume der Flüssigkeit schiessen, ergiebt sich aus dem Umstande, dass leichtere Gase, den thermischen Gesetzen entsprechend, rascher in die Blasen diffundiren als schwere. — Auch Aetherdampf, stark mit Luft verdünnt, kann durch die Blasenwand diffundiren, was sich in folgender Weise leicht zeigen lässt. Man giesst in ein spitzzulaufendes Weinglas, ohne dasselbe umzuschwenken, einige Tropfen Aether, erzeugt dann mit dem obigen Glasrohre eine Blase von nicht mehr als 1 Cmtr. Durchmesser und hält sie etwa 8 Sec. lang mitten in das Weinglas; sie lässt sich dann anzünden. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1762.)

**J. Gibbons**, Einwirkung von *Licht auf einige Vanadverbindungen*. (Chem. N. **30**. 267.)

### 3. Anorganische Chemie.

**J. Setschenow**, Ueber die *Absorption der Kohlensäure durch Lösungen von neutralem phosphors. Natron*. Seitdem HEIDENHAIN u. LOTHAR MEYER durch ihre absorptiometrischen Versuche die Angabe von FERNET, dass 1 Aeq. $PNa_2HO_4$ 2 Aeq. Kohlensäure chemisch bindet, nur theilweise und zwar nur für schwache Lösungen des Salzes bestätigt haben, ist die theoretische Ansicht von FERNET über den Process der $CO_2$-Bindung in diesem Falle unmöglich geworden. Uebrigens war sie auch ohne dies viel weniger wahrscheinlich, als die schon von BERZELIUS ausgesprochene Vermuthung, dass es sich wahrscheinlich hier um eine Umwandlung des neutralen Salzes in $PNaH_2O_4$ nebst Bildung von $CNaHO_3$ handelt. Diese Voraussetzung hat Vf. durch folgende Reihe von Versuchen bewiesen. Zuerst hat er sich durch Vorversuche überzeugt, dass Chlorbarium-Lösungen keinen Niederschlag mit $CNaHO_3$-Lö-

sungen geben, wenn beide Flüssigkeiten vor ihrer Mischung mit $CO_2$ gesättigt sind und die Mischung in einer Kohlensäure-Atmosphäre geschieht. Hierauf schritt er zu der Hauptreaction. Bedenkt man, dass $PNa_2HO_4$ mit $BaCl_2$ ebenfalls keinen Niederschlag giebt, so war, im Falle die Berzelius'sche Vermuthung richtig wäre, vorauszusehen, dass schwache Lösungen von $PNa_2HO_4$, welche $2CO_2$ zu binden im Stande sind, durch Chlorbarium nicht mehr gefällt werden, nachdem sie mit Kohlensäure gesättigt sind; und dieses hat sich vollkommen bestätigt. Da nach des Vf's. Versuchen die Grenzstärke der Lösung, welche bei 15,2° C. und 7—800 Mmtr. Kohlensäure-Druck $2CO_2$ bindet, ca. 0,716 Grm. wasserhaltigen $PNa_2HO_4$ auf 100 C.-C. Wasser beträgt, so sind zu diesen Versuchen nur Lösungen solcher Stärke oder sogar schwächere anzuwenden. Ein $^1/_4$stündiges Durchleiten des Kohlensäurestromes ist genügend. Das zuzusetzende Chlorbarium braucht nicht mit Kohlensäure gesättigt zu werden, wenn man es zugiesst, ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen. Beim Stehen an der Luft trübt sich die Mischung infolge der Kohlensäure-Entweichung allmälig stärker und stärker. Um zu erfahren, ob das Ausbleiben des Niederschlages unter genannten Bedingungen nicht etwa von der auflösenden Einwirkung der Kohlensäure auf das phosphorsaure Barytsalz herrühre, braucht man nur durch die an der Luft trübe gewordene Mischung wiederum Kohlensäure zu leiten. Die Mischung wird hierbei unzweifelhaft klarer, aber eine vollständige Auflösung des Niederschlages hat Vf. sogar im Laufe einer halben Stunde nicht beobachtet. Uebrigens weiss Vf. aus directen absorptiometrischen Versuchen, dass die sogen. auflösende Einwirkung von Kohlensäure auf $PBaHO_4$ höchst unbedeutend ist. (Die Aufklärung der sogen. auflösenden Einwirkung der Kohlensäure auf Erdphosphate und Erdcarbonate behält sich Vf. für die detaillirte Beschreibung seiner absorptiometrischen Versuche mit Salzlösungen vor.) Man könnte noch an die auflösende Einwirkung des Chlorbariums auf $PBaHO_4$, wenn ersteres im Ueberschusse zugesetzt wird, denken, aber auch dies bestätigt sich nicht, weil die Reaction auch in dem Falle gelingt, wenn Chlorbarium zu der Flüssigkeit tropfenweise zugesetzt wird. Ausserdem besitzt Vf. absorptiometrische Versuche mit in verschiedenen Verhältnissen angesäuerten Lösungen von $PNa_2HO_4$, welche ebenfalls zu Gunsten der Berzelius'schen Ansicht sprechen. (Med.C.-Bl. 1875. 35.)

**S. Lupton,** Ueber *Kupferchlorid.* Eine Lösung von krystallisirtem Kupferchlorid mit metallischem Kupfer gekocht giebt eine braune Lösung von allmälig sich bildendem Kupferchlorür. Durch Verdünnung mit Wasser erhält man einen weissen krystallinischen Niederschlag von Kupferchlorür; dieser wird nach längerem Stehen unter Wasser dunkelorange durch Entstehung von Kupferoxydul und Kupferoxydulhydrat. Zugleich wird das Wasser sauer. Wenn man reines, auf elektrolytischem Wege dargestelltes Kupfer mit conc. Chlorwasserstoffsäure kocht und von Zeit zu Zeit einen Krystall von chlorsaurem Kali hineinwirft, so entwickelt sich Chlor und Oxyde desselben, und es entsteht eine Lösung von Kupferchlorid: $KClO_3 + 6HCl + 3Cu = KCl + 3H_2O + 3CuCl_2$.
Wenn man aber die Temperatur auf 70 oder 80° erniedrigt, so entsteht unter gleichen Umständen eine dunkelbraune Lösung von Kupferchlorür. Andere oxydirende Substanzen, wie z. B. Kaliumdichromat oder Chlorkalk wirken ähnlich; allein das chlorsaure Kali ist doch zur Darstellung des Kupferchlorürs am besten geeignet. Wendet man gewöhnliche käufliche unreine Salzsäure u. ebenso gewöhnliches Kupfer an, so tritt die Reaction leichter ein als unter Benutzung reiner Substanzen. Diese Reaction bietet ein einfaches und ergiebiges Mittel zur Darstellung von reinem krystallisirten Kupferchlorür dar. Man bringt Kupferdrehspähne und gewöhnliche Chlorwasserstoffsäure in einen Kolben, erhitzt auf 70 bis 80° und versetzt allmälig mit einzelnen Krystallen von chlorsaurem Kali. Wenn das Kupfer bald gelöst ist, so wird die tiefbraune Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Kupferchlorid schlägt sich als ein weissliches Krystallpulver nieder, welches man ein oder zwei Mal durch Decantiren wäscht, um das entstandene Chlorkalium und die freie Säure zu entfernen. Der Niederschlag wird dann unter Anwendung der gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln getrocknet oder in Ammoniak oder Salzsäure aufgelöst. Es ist zu bemerken, dass das auf diesem Wege bereitete Kupferchlorür beim Aufbewahren unter Wasser, welches freie Säure enthält, nicht wie das aus Kupferchlorid bereitete Präparat in Kupferoxydul umgewandelt ist. Doch gehen allmälig geringe Mengen von Kupferchlorid in Lösung. (Chem. N. **30.** 233.)

## 4. Organische Chemie.

**A. Geuther,** Zur Kenntniss des *Nitroäthans.* Vf. fand, dass das Nitroäthan durch wässerige Phosphorsäure bei 100° in Essigsäure und Ammoniak übergeführt wird. Demnach muss das Nitroäthan die Acetylgruppe enthalten, ebenso wie die Aethylnitrolsäure, welche wie V. Meyer fand, durch Natriumamalgam gleichfalls Essigsäure liefert. Da nun weitere Versuche ergeben haben, dass das Nitroäthan keine Hydroxylgruppe enthält, indem Phosphorperchlorid z. B. nicht darauf einwirkt, so bleibt nichts Anderes übrig, als ihm die Formel $CH_3—CO—N\overset{H_2}{O}$ zu geben, d. h. es als Acetamid + Sauerstoff zu betrachten, welch letzteres

an den fünfwerthig gewordenen Stickstoff geknüpft ist. Durch gewisse Reductionsmittel nun wird dieser Sauerstoff weggenommen und das Amid der Säure gebildet, das dann weiter unter Wasseraufnahme in die Säure selbst und Ammoniak zerfällt. Das sogen. Nitroëthan wäre danach also *Acetamidoxyd*, das Nitromethan *Formamidoxyd* u. s. f. (Ber. Chem. Ges. 7. 1620.)

**A. Oppenheim** und **M. Salzmann**, Ueber den *Siedepunkt des Glycerins*. (Ber. Chem. Ges. 7. 1622.)

**E. Mulder**, Zur Kenntniss des *Cyanamids*. (Ber. Chem. Ges. 7. 1631.)

**E. Mulder** und **J. A. Roorda Smit**, Zur Kenntniss des *Cyanamids*. Methoden zur *Entschwefelung*. (Ber. Chem. Ges. 7. 1634.)

**E. Baumann**, Ueber *Dicyandiamidin*. So nannte Haag (C.-Bl. 1862. 484) den stark basischen Körper, den er durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Dicyandiamid erhielt. Vf. hat vor Kurzem (C.-Bl. 1874. 324) mitgetheilt, dass es gelingt, das Dicyandiamidin durch Einwirkung von geschmolzenem Harnstoffe auf Guanidin synthetisch darzustellen. Er ergänzt jetzt seine Angaben dahin, dass diese Darstellung meist gelingt, wenn man 2 bis $2^1/_2$ Thl. trocknen Harnstoff mit 1 Thl. trocknem kohlens. Guanidin auf 150—160° erhitzt; sobald die Anfangs sehr stürmische Entwickelung von Ammoniak nachgelassen und das kohlens. Guanidin sich aufgelöst hat, lässt man erkalten, löst in Wasser und fällt durch Zusatz von Natronlauge und Kupfersulphat die Kupferverbindung der Base; aus dieser werden durch Zerlegen derselben mittels Schwefelwasserstoff und Zusatz der betreffenden Säuren die Salze des Dicyandiamidins erhalten. Dieser Synthese zufolge nimmt Vf. für das Dicyandiamidin die Constitutionsformel an: $NH{=}C\begin{cases}NH{-}CO{-}NH_2\\NH_2\end{cases}$, nach welcher sich diese Verbindung in ähnlicher Weise von Guanidin ableitet, wie beispielsweise die Hydantoinsäure von dem Glykokoll. — Das kohlensaure Salz erhält man durch Einwirkung von kohlensaurem Baryt auf schwefels. Dicyandiamidin (Haag hielt das dabei entstehende Product für die freie Base, da seine Reaction unter Kohlensäureentwickelung verlief; jedenfalls hatte er freie Säure in der Flüssigkeit). Die Lösung reagirt stark alkalisch und entwickelt auf Zusatz von Säuren Kohlensäure. Bei niederer Temperatur eingedunstet, geht dieselbe in eine syrupöse Masse über, aus welcher sich nadelförmige Krystalle abscheiden, die ohne Zweifel das kohlens. Salz darstellen. Doch konnte dieses nicht von der syrupdicken Masse getrennt u. in einem für die Analyse tauglichen Zustande erhalten werden. Verdunstet man die obige Lösung aber im Wasserbade, so zersetzt sich dieselbe unter Entwickelung von Ammoniak und Kohlensäure und man erhält ebenfalls eine syrupöse Masse, welche auf Zusatz von Alkohol glänzende harte Krystalle abscheidet. Diese sind in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich; ihre Lösung besitzt stark alkalische Reactionen und entwickelt mit Salzsäure versetzt Kohlensäure; durch Abdampfen dieser salzs. Lösung, Versetzen mit Alkohol und Platinchlorid wurde eine Platinverbindung erhalten, welche sich bei der Analyse als salzsaures Guanidinplatinchlorid erwies. Hieraus folgt, dass das kohlensaure Dicyandiamidin beim Eindampfen sich (theilweise) in Ammoniak, Kohlensäure und *kohlens. Guanidin* zersetzt. Letzteres lässt sich in grossen, ziemlich regelmässig ausgebildeten Krystallen des tetragonalen Systemes erhalten. Leitet man in eine nicht zu verdünnte Lösung von kohlensaurem Dicyandiamidin einen anhaltenden Strom von Kohlensäure, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von *doppeltkohlensaurem Dicyandiamidin*. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur in trockner Luft beständig, zersetzt sich aber leicht bei Gegenwart von Wasser und bei wenig erhöhter Temperatur in neutrales Salz, Kohlensäure und Wasser; doch findet auch zugleich noch eine tiefergehende Zersetzung Statt, indem das Wasser, welches abgespalten wird, weiter zerlegend auf das neutrale Salz einwirkt: Neben Kohlensäure entwickelt sich auch Ammoniak und die nach dem Trocknen zurückgebliebene Masse besteht aus einem Gemenge von kohlensaurem Dicyandiamidin und kohlens. Guanidin, welche durch Alkohol leicht getrennt werden können. — Das *freie Dicyandiamidin* erhält man durch Zersetzung des salzsauren Salzes mit Silberoxyd. Die so erhaltene Lösung besitzt stark basische Eigenschaften und nimmt begierig Kohlensäure aus der Luft auf. — Bei der Oxydation in salzsaurer Lösung (durch Einwirkung von chlors. Kali und verdünnter Salzsäure im Wasserbade) liefert das Dicyandiamidin Guanidin. Durch Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser giebt das schwefelsaure oder das kohlensaure Dicyandiamidin unter Ammoniakentwickelung und Kohlensäureabspaltung Harnstoff nach der Gleichung

$$NH = C\begin{cases}NH{-}CO{-}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2H_2O = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + CO_2 + 2NH_3.$$

(Ber. Chem. Ges. 7. 1770.)

**Berthelot**, Ueber die *pyrogenen Kohlenwasserstoffe* aus Benzol und über das *Chrysen*. Im Jahre 1866 hat Vf. gezeigt, dass das Benzol bei Rothglühhitze unter Wasserstoffverlust u. Vereinigung zweier Moleküle eine theilweise Zersetzung erleidet, wodurch das *Diphenyl*

als Hauptproduct der Reaction entsteht. Zu gleicher Zeit treten noch secundäre zusammengesetztere Producte auf, welche sich durch Condensation von 2, 3 etc. Molekülen Benzol unter steigendem Wasserstoffverluste bilden. Eines dieser Condensationsproducte hat Vf. isolirt und mit dem Namen *Chrysen* oder *Triphenylen* bezeichnet (Ann. Chim. [4] **12**. 7; 181 u. 221). Dieser Kohlenwasserstoff schmilzt bei 200°, siedet über 360°, löst sich nur wenig in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, giebt ein mit ganz besonderen Eigenschaften begabtes Pikrat und hat die Zusammensetzung $C_{36}H_{12} = (C_{12}H_4)_3$.

Schultz hat in einer neueren Untersuchung über das Diphenyl (C.-Bl. 1874. 805) die Einwirkung der Wärme auf Benzol von Neuem studirt und die Bildung von Diphenyl, sowie den allgemeinen Charakter der Transformationen bestätigt. Was die weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffe betrifft, so beschreibt er zwei neue Condensationsproducte, das Diphenylbenzol vom Schmelzpunkte 205° und ein Isomeres desselben bei 84° schmelzend, welche sich beide nicht mit Pikrinsäure verbinden, und ausserdem giebt er noch zwei andere, bei 266 und 196° schmelzende Producte an; dieses letztere geht mit Pikrinsäure eine Verbindung ein, doch wurde dieselbe nicht isolirt. Endlich giebt der Genannte als Nebenproduct bei der Darstellung des Diphenyls durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol noch einen Kohlenwasserstoff an, der bei 196° schmilzt und der Formel $C_{36}H_{12}$ entspricht; dies ist die Formel des Triphenylens. Schultz betrachtet sein Diphenylbenzol als verschieden von dem Chrysen des Steinkohlentheers und giebt ihm abweichend von der obigen von Berthelot erhaltenen Verbindung $C_{36}H_{12}$ 2 Aeq. Wasserstoff mehr, also $C_{36}H_{14}$. Diese Rectification würde Vf. gern annehmen, wenn sie nicht in gewisser Hinsicht Schwierigkeiten darböte.

Vermeiden wir zunächst den Namen Chrysen, um jedem Missverständnisse vorzubeugen. Es ist dies ein Name, der schon viel Verwirrung in der Wissenschaft hervorgebracht hat. Von Laurent zuerst auf einen unreinen, mit Anthracen gemischten Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheers angewendet, wurde er seitdem auf alle möglichen pyrogenen Kohlenwasserstoffe übertragen. Vf., welcher auf diese Verwirrung bereits früher (Ann. chim. [4] **9**. 458) hingewiesen hat, war der Meinung, dass man den Namen wohl passend für das von ihm entdeckte Triphenylen in Anwendung bringen könne. Er bemerkte dabei ausdrücklich, dass mehrere Isomere von derselben Formel existiren könnten. Später zog Graebe vor, den Namen Chrysen auf einen Kohlenwasserstoff zu übertragen, welchen er aus dem Steinkohlentheer in reinem Zustande dargestellt hatte. Es ist heutzutage klar, dass Berthelot's Kohlenwasserstoff mit letzterem nicht identisch ist. Da es dem Vf. überflüssig scheint, längere Zeit über diesen Gegenstand zu discutiren, so wird er seinen Kohlenwasserstoff von nun ab nur Triphenylen nennen, ein Name, den er ja gleichzeitig mit jenem vorgeschlagen hat.

Wenn das Triphenylen ein bestimmter Kohlenwasserstoff ist, so ist das Diphenylbenzol dessen Hydrür: $C_{36}H_{12} + H_2 = C_{36}H_{14}$. Die beiden Kohlenwasserstoffe entstehen gleichzeitig bei der Einwirkung der Wärme auf Benzol. Als Stütze für diese Ansicht beruft sich Vf. auf folgende Thatsachen: 1. die Analyse ergab 94,4 Kohlenstoff, während die Formel $C_{36}H_{12}$ 94,7, dagegen die Formel $C_{36}H_{14}$ 93,9 verlangt. Schultz selbst hat 94,2 erhalten, was darauf hinzudeuten scheint, dass sein Kohlenwasserstoff ein Gemenge von Triphenylen und Diphenylbenzol ist. Denn man erhält bei der Elementaranalyse niemals zu viel, sondern in der Regel zu wenig Kohlenstoff. Der Schmelzpunkt des Triphenylens, 200°, und der des Diphenylbenzols, 205°, sind nicht weit von dem Schmelzp. 196° entfernt, welchen Schultz sowohl für einen aus den pyrogenen Producten des Benzols, als auch für einen anderen bei der Einwirkung von Natrium auf Brombenzol erhaltenen Kohlenwasserstoff gefunden hat, welch letzterer nach Schultz's Analyse genau der Zusammensetzung des Triphenylens, $C_{36}H_{12}$, entspricht; 3. das Pikrat des Triphenylens ist charakteristisch. Vf. hat es a. a. O. genau beschrieben und detaillirte Angaben über seine Darstellung gemacht. Hierüber kann gar kein Irrthum möglich sein; übrigens wurde es auch in sehr reichlichen Mengen gewonnen. Sch. aber giebt an, dass er von dem Kohlenwasserstoffe, der mit Pikrinsäure verbindungsfähig ist, nur eine kleine Menge erhalten habe; sei es, dass er in der Anwendung der Lösungsmittel, welche die Pikrate der Kohlenwasserstoffe leicht zersetzen, nicht vorsichtig genug gewesen, sei es, dass er unter Bedingungen gearbeitet hat, unter denen das Diphenylbenzol in reichlicheren Mengen als das Triphenylen nach Maassgabe der Bedingungen des pyrogenen Gleichgewichtes entsteht. Diese letzteren gestatten gleichzeitig die Bildung der Kohlenwasserstoffe $(C_{12}H_4)nH_2$, analog den Methanen, und der Kohlenwasserstoffe $(C_{12}H_4)n$, analog den Aethylenen, sowie endlich von Kohlenwasserstoffen, welche noch ärmer an Wasserstoff sind. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 437.)

**F. Beilstein** und **A. Kurbatow**, Ueber *isomere Dichlorbenzole*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1759.)

**C. Graebe**, Ueber die Siedepunktsdifferenz zwischen *Diphenyl- und Diphenylenverbindungen*. Vergleichende Versuche ergaben, dass die Diphenylenverbindungen durchschnittlich um etwa 40 oder 41° höher sieden als die entsprechenden Diphenylverbindungen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1629.)

**N. Sokoloff** und **P. Latschinoff**, Ueber die *Zersetzbarkeit des freien Diacetonamins.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 1776.)

**Ad. Baeyer**, *Nitrosobensol* und *Nitrosonaphtalin.* Bringt man eine Lösung von NOBr in Benzol in eine Lösung von Quecksilberphenyl in Benzol, im Verhältniss von je einem Molekül, so färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von farblosen Krystallen (wahrscheinlich Quecksilberphenylbromür) grün und nimmt einen senfölartigen Geruch an. Die abfiltrirte Lösung gab nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdampf eine schön grüne Flüssigkeit von scharfem Geruch, aus der die grüne Substanz aber nicht isolirt werden konnte, weil ein Theil mit dem Benzol überdestillirt, während der Rest sich zu zersetzen scheint. Die grüne Flüssigkeit zeigte nun folgende Reactionen. Mit Zinn und Salzsäure bildet sich Anilin. Mit essigsaurem Anilin kurze Zeit gelinde erwärmt, tritt rothgelbe Färbung ein, und man erhält verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Azobenzol. Verdünnte Alkalien zerstören die grüne Farbe und den Geruch nicht, conc. Schwefelsäure zersetzt den Körper unter gelbrother, conc. Schwefelsäure unter intensiv rothvioletter Färbung. Aus der Bildung des Anilins und des Azobenzols, welche folgenden Gleichungen entspricht:

$$C_6N_5(NO) + 2H_2 = C_6H_5(NH_2) + N_2O$$

$$C_6H_5(NO) + (NH_2)C_6H_5 = C_6H_5NNC_6H_5 + H_2O,$$

geht allein schon mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass in der grünen Flüssigkeit *Nitrosobenzol* enthalten ist, welches nach folgender Gleichung entstanden sein kann:

$$Hg(C_6H_5)_2 + NOBr = Hg(C_6H_5)Br + C_6H_5(NO).$$

Zur Darstellung des *Nitrosonaphtalins* wurde Quecksilbernaphtyl in 50 Theilen Schwefelkohlenstoff in der Wärme gelöst u. nach dem Abkühlen mit einem bei — 20° mit NO gesättigten Gemische von Brom mit Schwefelkohlenstoff versetzt, und zwar in einem folgender Gleichung entsprechenden Verhältnisse:

$$Hg(C_{10}H_7)_2 + NOBr = HgC_{10}H_7Br + C_{10}H_7(NO).$$

Die braune Farbe des NOBr geht dabei sogleich in eine bräunlich-grüne über, und nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich eine grosse Menge von Krystallen (vermuthlich $C_{10}H_7HgBr$) ab. Die Mutterlauge liefert nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs gelbe, schnell rothbraun werdende Warzen, die von einem wahrscheinlich aus $C_{10}H_7Br$ bestehenden Oele abgepresst, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die so erhaltenen braunen, zu Warzen vereinigten Krystalle enthalten noch eine beträchtliche Menge von Quecksilberverbindungen und wurden, um sie davon zu befreien, in sehr wenig heissem Benzol gelöst und die Lösung mit Ligroïn versetzt, bis nichts mehr gefällt wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten gelbe, an der Luft sich sehr schnell roth färbende Warzen, die kein Quecksilber enthielten. Die Analyse ergab folgende Zahlen: C 78.3 p. c. (berechnet 76,4); H 5,7 p. c. (berechnet 4,5); N 8,18 p. c. (berechnet 8,9), welche, wie man sieht, auf eine Verunreinigung mit einem wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffe, vielleicht mit festgehaltenem Ligroïn, deuten, indessen, zusammengehalten mit den Eigenschaften, keinen Zweifel aufkommen lassen, dass der Körper Nitrosonaphtalin ist. Die Substanz schmilzt bei 84°, zersetzt sich bei etwa 134° unter starker Gasentwicklung und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter Verbreitung eines scharfen Geruches, der dem des Nitrosobenzols täuschend ähnlich ist und auch an den Geruch des sich mit Wasserdämpfen verflüchtigenden Nitrosodimethylanilins erinnert. Mit Anilin verbindet sich das Nitrosonaphtalin sofort zu einer rothen Substanz, in conc. Schwefelsäure löst es sich mit kirschrother Farbe, von Alkalien und Säuren wird es beim Erwärmen zersetzt, in Phenol gelöst, giebt es auf Zusatz von Schwefelsäure eine blaue Färbung, kurz lauter Erscheinungen, welche auf ein Nitrosoderivat deuten. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1638.)

**O. Billeter**, Ueber *Rhodanphenyl.* Vf. hat das dem Phenylsenföl isomere Rhodanphenyl dargestellt und zwar sowohl durch Einwirkung einer conc. wässrigen Lösung von Rhodanwasserstoffsäure auf schwefels. Diazobenzol, wobei nach der Gleichung

$$C_6H_5(N_2)SO_4H + CNSH = H_2SO_4 + N_2 + C_6H_5 — S — CN$$

allerdings nur kleine Mengen erhalten wurden, sowie auch durch Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf das in Alkohol vertheilte Bleisalz des Phenylmercaptans bei Abschluss der Luft; für letzteren Fall entsteht die Verbindung nach der Gleichung

$$(C_6H_5S)_2Pb + 2CNCl = PbCl_2 + 2C_6H_5.SCN,$$

d. h. das Bleimercaptid zerfällt mit dem Chlorcyan glatt in Chlorblei und Rhodanphenyl. Das Rhodanphenyl stellt eine farblose, bei längerem Stehen sich allmälig schwach gelblich färbende Flüssigkeit dar, vom spec. Gew. 1,155 bei 17½° C. Es siedet bei 231° (corr.) bei 706 Mm. Die Constitution wurde durch Zersetzung mit Salzsäure und mit Kaliumsulphhydrat dargestellt. Mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200° erhitzt, zerfällt es unter Wasseraufnahme in Phenylmercaptan, Kohlensäure und Ammoniak nach

$$C_6H_5.S.CN + 2H_2O = C_6H_5SH + CO_2 + NH_3,$$

während das isomere Phenylsenföl unter den gleichen Bedingungen bekanntlich Anilinchlorhydrat, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure liefert. Mit Kaliumsulphhydrat giebt es nach der Gleichung

$$C_6H_5.S.CN + HSK = C_6H_5.SH + CNSK$$

Phenylsulphhydrat und Rhodankalium. — Vf. ist mit der Untersuchung von weiteren Umsetzungsproducten des Rhodanphenyls beschäftigt und beabsichtigt nach der einen oder anderen der oben angeführten Reactionen noch andere aromatische Rhodanate darzustellen. (Ber. chem. Ges. **7**. 1753.)

**Schützenberger**, Ueber die *Proteinkörper*. Obwohl diese Untersuchungen zu schon theilweise bekannten Thatsachen führen, so können sie dennoch dazu beitragen, die Constitution dieser Körper aufzuklären. Vf. hat zunächst die lange fortgesetzte Einwirkung von Barythydrat in siedender Lösung auf Albumin studirt und beobachtet, dass sich im Anfange reichlich Ammoniak entwickelt, dass die Entwicklung jedoch bald schwächer wird und zuletzt aufhört; die freigewordene Ammoniakmenge repräsentirt ungefähr $^1/_9$ des Stickstoffs des Albumins. Gleichzeitig bildet sich ein aus kohlensaurem, oxalsaurem und schwefligsaurem Baryt bestehender Niederschlag. Die abfiltrirte und durch Kohlensäure von Baryt befreite Flüssigkeit enthält eine geringe Menge eines sehr löslichen Barytsalzes; aber die bei weitem grösste Menge des Albumins findet sich in Gestalt krystallisirbarer Amide (Tyrosin, Leucin und niedrigere Homologe) verwandelt. Vf. bemerkt, dass das krystallisirte Leucin aus Albumin, welches durch sein Aeusseres vollständig dem gewöhnlichen Leucin gleicht und bei der Analyse für Kohlenstoff und Stickstoff der Formel $C_6H_{11}NO_2$ entsprechende Zahlen geliefert hat, 1 bis 2 p. c. Wasserstoff weniger enthält. Durch fractionirte Krystallisation kann man das Product in gewöhnliches Leucin und in einen wasserstoffärmeren Körper ($C_6H_9NO_2$ oder $C_5H_7NO_2$) verlegen. Versucht man durch Combination irgend welcher Körper der Reihe $C_nH_{2n+1}NO_2$ und Wasserentziehung die Formel des Albumins aufzubauen, unter Beibehaltung der Verhältnisse 12 : 3 : 4 zwischen den Atomen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, so gelangt man immer zu einer wasserstoffreicheren Verbindung, es ist daher evident, dass man unter den Zerlegungsproducten des Albumins wasserstoffärmere Amide finden muss, als die Amide der Reihe $C_nH_{2n+1}NO_2$. Die geringe Menge Tyrosin, welche bei der Zersetzung entsteht, kann dieses Resultat nur wenig beeinflussen. Die Ammoniakentwicklung, welche die Abscheidung des Bariumcarbonats bei der Einwirkung von Barythydrat auf Albumin begleitet, berechtigt die Annahme, dass ein Theil des Stickstoffs (höchstens $^1/_9$) unter der Form von Harnstoff darin enthalten ist. Der folgende Versuch unterstützt diese Annahme. Wenn man coagulirtes Albumin mit verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$ Säure und $^9/_{10}$ Wasser) erhitzt, so zerfällt es in zwei ungefähr gleiche Theile, der eine in Wasser unlöslich, der sich jedoch in Alkalien löst und folgende Zusammensetzung besitzt: C = 53,3, H = 7,2, N = 14,2, der andere Theil in Wasser löslich und durch Mercurinitrat fällbar. Der Quecksilberniederschlag, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert ein amorphes Product, welches enthält: C = 50,0, H = 6,5, N = 14,5. Dieser amorphe Körper giebt, wenn man ihn in Barythydrat erhitzt, Ammoniak und Bariumcarbonat, deren Mengen in demselben Verhältnisse stehen, wie bei der Zersetzung des Harnstoffs: ($2NH_3 + BaCO_3$). (Bull. soc. chim. Par. [N.S.] **22**. 482; Ber. Chem. Ges. **7**. 1646.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**M. Traube**, Erwiderung auf die Bemerkungen von Brefeld über das *Wachsthum der Hefe*. Vf. weist aus Brefeld's eigenen Versuchen die Unrichtigkeit der Annahme desselben nach, dass die Hefe zu ihrem Wachsthum Sauerstoff brauche u. hebt zugleich das Entscheidende seiner eigenen früher bekannt gemachten Versuche hervor. (Ber. Ch. Ges. **7**. 1756)

**F. Selmi**, Ueber das Freiwerden von *nascirendem Wasserstoff aus Schimmel- u. Pilzvegetationen*. In Berührung mit solchen Vegetationen werden Arsen, Antimon, Schwefel und Schwefelantimon in Wasserstoffverbindungen übergeführt und Vf. sucht hieraus die Bildung von Arsenwasserstoff aus arsenhaltigen Tapeten zu erklären. Salpeter wird in Nitrit und dann in Ammoniak übergeführt. Auch scheint der Stickstoff in Berührung mit Pilzpflanzungen, mit verwesendem Holze und ähnlichen Stoffen direct in Ammoniak verwandelt zu werden. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1642.)

**F. Selmi** hat nachgewiesen, dass die *alkaloidartige Substanz aus den Verdauungsorganen* des Menschen phosphorfrei ist. Sie lässt beim Verbrennen eine geringe Menge kalkhaltiger Asche, und Vf. lässt es unbestimmt, ob etwa die alkalische Reaction der mineralischen Beimengung zuzuschreiben sei. Er macht noch darauf aufmerksam, dass diese alkaloidartige Substanz den wirklich giftigen Alkaloiden bei ihrer Abscheidung sehr hartnäckig anhafte und deren Reinigung sehr erschwere. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1641.)

**J. Fürst Tarschanoff**, Zur Kenntniss der *Gallenfarbstoffbildung*. Schiff hatte nachgewiesen, dass die Leber die Fähigkeit besitzt, in den Darmcanal injicirte und resorbirte Gallensäuren aus dem Blute an sich zu ziehen und wieder in die Galle abzuscheiden. Dieselbe Fähigkeit besitzt nach den Versuchen des Vfs. dieses Organ mit Bezug auf den Gallenfarbstoff. Die in gleichen Zeiträumen aus einer permanenten Fistel abgeschiedene Galle zeigte einen ganz enormen Zuwachs an Gallenfarbstoff, wenn dem Thiere (Hund) Hämoglobinlösung oder Wasser ins Blut injicirt worden war, dagegen eine relative Abnahme an festen Bestandtheilen. Diese Versuche lassen eine doppelte Auslegung zu. Man kann ent-

weder annehmen, dass die Leber aus dem vermehrt zugeführten gelösten Blutfarbstoffe eine grössere Quantität von Gallenfarbe gebildet und abgeschieden habe, oder dass diese Umbildung schon im Blute erfolgt sei und die Leber nur in Folge eines specifischen Attractionsvermögens den in grösserer Menge vorhandenen Farbstoff angezogen und ausgeschieden habe. Für die letztere Annahme spricht, dass nach Injection einer Bilirubinlösung der Farbstoff der aufgefangenen Galle entsprechend vermehrt ist. So rasch und vollständig geschieht diese Elimination, dass weder in dem aus der Blase noch in dem aus einer gleichzeitig vorhandenen Ureterenfistel gewonnenen Harne Gallenfarbstoff nachgewiesen werden konnte. (Die nämliche Angabe haben schon früher Feltz und Ritter gemacht — Journal de l'Anatomie et de la Physiologie 1870. 315 — die einem Hunde die kolossale Menge von 4 Grm. Bilirubin ins Blut injicirt hatten, während Vf. nur 0,1 Grm. einspritzte). Erwägt man, dass Gallenfarbstoff ausserhalb der Leber im Blute gebildet werden kann, und dass ferner die Leber eine sehr ausgedehnte Fähigkeit zur Aufnahme und Abscheidung des Gallenfarbstoffs besitzt, so gewinnt die Hypothese, dass dieser Farbstoff überhaupt ausserhalb der Leber gebildet u. von diesem Organe nur ausgeschieden wird, sehr an Wahrscheinlichkeit. Die vorstehenden Versuche erklären auch, warum bei hämatogenem Icterus eine Tingirung der Gewebe nicht eintritt. Als Symptom dieses Icterus muss dagegen eine abnorm starke Färbung der Fäces postulirt werden. Schliesslich bemerkt Vf., dass nach Injection grösserer Mengen destillirten Wassers oder schwacher Hämoglobinlösung sowohl der Blasen- als der Ureterenharn die Gmelin'sche Reaction in annähernd gleicher Intensität zeigten, woraus hervorgeht, dass die Blase nicht das Vermögen besitzt, Gallenfarbstoff aus dem Harne aufzunehmen und zurückzuhalten. (Med. C.-Bl. 1875. 24.)

**Ulex,** Ueber *Chloroform.* Es kommt Chloroform im Handel vor, das alle Eigenschaften besitzt, welche die Pharmacopoea germ. von demselben verlangt und doch für ärztliche Zwecke unbrauchbar ist. Lässt man nämlich den grössten Theil eines solchen verdunsten, so entwickelt der Rückstand einen eigenthümlichen, sehr unangenehmen brenzlichen Geruch, der an Holzgeist erinnert. Es mag wohl aus Methylalkohol bereitet sein. Wenn solches Chloroform mit einem gleichen Volum conc. Schwefelsäure vermischt wird, so färbt sich die Mischung und wird braun, während gutes Chloroform, in gleicher Weise behandelt, farblos bleibt. (Arch. Pharm. [3] **5.** 523.)

**Jul. Müller,** *Vergiftung mit Kleesalz.* Vf. berichtet über einen Fall, der einen tödtlichen Ausgang hatte. (Arch. Pharm. [3] **5.** 517.)

**W. Steffen,** *Aetzstifte.* Anstatt Aetzstifte aus Kupfersulphat durch Ausschneiden oder Schleifen von Krystallen herzustellen, empfiehlt Vf. das Salz grob zerkleinert in einer Abdampfschale zum Schmelzen zu bringen und so lange zu erhitzen, bis die Masse eine zähe Consistenz erhalten hat. Die herausgenommene plastische Masse wird dann auf einem erwärmt bereit gehaltenen Brete oder sonstiger Platte, wie eine Pillen- oder Pflastermasse, ganz bequem in beliebiger Form, Dicke und Länge mit einem Brete gerollt oder geformt. (Arch. Pharm. [3] **5.** 519.)

## 7. Analytische Chemie.

**J. L. Smith,** Mittheilungen aus dem Laboratorium: Darstellung von *reinem kohlens. Natron, reinem kohlens. Kali und absolutem Alkohol.* Da die käuflichen Reagentien zum Gebrauche in der analytischen Chemie selten rein genug sind, so hat Vf. seit längerer Zeit die reinen Präparate sich selbst dargestellt und dabei mancherlei Erfahrungen gemacht, deren Kenntniss wohl nicht ohne Interesse ist, wenngleich Manches davon nicht immer neu sein dürfte. Er wird deshalb von Zeit zu Zeit über derartige Gegenstände berichten und beginnt zunächst mit den oben genannten drei Reagentien.

*Reines kohlens. Natron.* Vor mehreren Jahren stellte Vf. alles kohlens. Natron, welches er brauchte, durch Glühen von oxals. Natron dar. Gewöhnliche Sodakrystalle werden mit Wasser gewaschen und mit käuflicher Oxalsäure, nachdem dieselbe einmal umkrystallisirt, zersetzt. 63 Grm. Oxalsäure und 143 Grm. Soda werden je in 200 C.-C. heiss destillirten Wassers gelöst und dann beide Lösungen miteinander allmälig vermischt. Man achte darauf, dass das Lösungsgemisch eine schwach alkalische Reaction habe. Bald nach dem Mischen scheidet sich ein grosser Theil des oxals. Natrons ab. Man lasse nun bis zur vollständigen Abkühlung stehen, decantire die klare Flüssigkeit, bringe den krystallinischen Bodensatz auf das Filter einer Wasserluftpumpe und wasche mit $^1/_2$ Lit. destillirten Wassers und trockne. Auf diese Weise gewinnt man aus obigen Quantitäten 30 Grm. oxals. Natron, welches beliebig aufbewahrt werden kann. Um es in Carbonat zu verwandeln, bringt man es in kleinen Mengen allmälig in eine erhitzte Platinschale und glüht stark, zuletzt bis zum Schmelzen. Man erhält dann 23 Grm. geschmolzenes kohlens. Natron. Dieses löst man in Wasser, dampft zur Trockne, glüht abermals und zerreibt es noch heiss zu einem gröblichen Pulver. Das so dargestellte Präparat ist völlig frei von Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure und jeder anderen in dem käuflichen Salze vorkommenden Verunreinigung.

*Reines kohlens. Kali.* 50 Grm. durch Umkrystallisiren gereinigten Salpeters u. 100 Grm.

ebenfalls umkrystallisirte Oxalsäure werden in einer Platinschale gemischt. Hierzu setzt man wenig Wasser und erhitzt über der Gaslampe. Bevor die Mischung ganz trocken ist, fügt man von Neuem etwas Wasser zu und erhitzt bis zur völligen Trockniss, wo dann nahezu alle Salpetersäure entfernt ist. Zuletzt glüht man stark, um das oxals. Kali vollständig zu zersetzen, löst in Wasser, filtrirt, dampft zur Trockne und granulirt über der Flamme. Man erhält ungefähr 31 Grm. kohlens. Kali, welches noch eine geringe Beimengung von Salpeter enthalten kann. Doch ist diese Verunreinigung bei der Benutzung in der Analyse durchaus nicht nachtheilig.

*Absoluter Alkohol.* Um diesen darzustellen, übergiesst man bekanntlich frisch gebrannten Kalk mit soviel starkem Weingeist, dass der Kalk davon eben bedeckt wird. Nach längerem Stehen erhält man ein dickes Magma, welches aus dem Wasserbade destillirt wird. Dies ist eine umständliche und zeitraubende Arbeit, die auch mit beträchtlichem Alkoholverlust verknüpft ist, dass man die Masse nicht durch und durch genügend erhitzen kann. Vf. stellt sich Alkohol von 98 p. c. auf ähnliche Weise dar, nur mit dem Unterschiede, dass er die geringst mögliche Menge Kalk anwendet. 1 Lit. 91proc. Alkohol enthält etwa 60 Grm. Wasser. Setzt man hierzu 120 Grm. gebrannten Kalk, so absorbirt letzterer, um in das Hydrat überzugehen, 40 Grm. und man erhält einen Alkohol von der gewünschten Stärke. Vf. hat sich so eingerichtet, dass in seinem Laboratorium immer mehrere grössere Flaschen mit dem entsprechenden Kalk-Alkohol-Gemenge stehen, welche von Zeit zu Zeit umgeschüttelt werden. Nach 8tägigem Stehen ist die Entwässerung bis zu dem genannten Grade vollständig. Der Alkohol wird mit einem Heber decantirt. Er enthält etwas Kalk in Lösung, aber nur wenig und kann für viele Zwecke schon so Verwendung finden. Uebrigens ist die Destillation aus dem Wasserbade eine sehr einfache Arbeit. — Um 100proc. Alkohol zu erhalten, wird der von dem Kalkabsatze decantirte 98proc. nochmals per Liter mit 120 Grm. gebranntem Kalk gemischt und in einem Gefässe mit Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht, darauf mit einem gewöhnlichen Kühlapparate verbunden und destillirt (Chem. Nr. **30**. 234.)

**A. Esilman,** *Bestimmung von Eisen in Eisenerzen.* (Chem. Nr. **30**. 243.)

**T. Carnelley,** *Calorimetrische Bestimmung des Eisens in Wässern.* (Chem. Nr. **30**. 257.)

## 8. Technische Chemie.

**Ad. Ott,** Ueber die *Raffination des Rohpetroleums.* (Pol. C.-Bl. **29**. 49.)

**B. v. Steyern,** *Gasgeneratoren und Condensatoren* zu Falun. (B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 17.)

**H. Hartmann,** *Reiseskizzen* aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika: V. Schlussbemerkungen über die *Production edler Metalle* etc. an der Küste des stillen Oceans. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **34**. 9.)

**G. Wolff,** Ueber *australisches Zinn.* (B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 2. 12. 24.)

**J. L. Jernegan,** *Blei- und Silberschmelzen in Chicago.* (B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 20.)

**J. Vollmann,** Beitrag zur Untersuchung des *Puddelprocesses.* Nach analytischen Untersuchungen und Beobachtungen am Ofen nimmt beim Feinkornpuddeln während des Einschmelzens der Kohlenstoff- u. Eisengehalt zu, indem sich Mangan, Silicium, Schwefel und Phosphor abscheiden, und der Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff übergeht. Beim Rühren findet eine weitere Abnahme des Kohlenstoffes Statt, welche sich beim Umsetzen am stärksten erweist und sich in geringerem Maasse beim Luppenmachen und unter Hammer und Luppenwalze noch fortsetzt. Sehr lehrreich sind die mitgetheilten Analysirmethoden, von denen sich das directe Einleiten von beim Behandeln des Roheisens mit Säure entwickelten Schwefelwasserstoffgase in Bromwasser bewährt hat. (B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 27.)

**Ed. Lauber,** *Schwarze Beize auf Holz.* Von Paris aus kommt seit einiger Zeit eine sogen. Ebenholzbeize, welche kalt angewendet wird und deshalb vor anderen Beizen, welche warm angewendet werden müssen, den Vorzug verdient, zu verhältnissmässig sehr hohen Preisen in den Handel. Die Beize wurde einer chemischen Untersuchung unterworfen, wonach dieselbe aus Blauholzextract und holzessigs Eisen, neben etwas freier Essigsäure, besteht. Auf Grund dieser Untersuchung empfiehlt Vf. folgendes Recept, welches ausgezeichnete Resultate liefert und das Pariser Präparat vollständig ersetzt, während die nach demselben bereitete Beize nur kaum $^1/_{10}$ so viel kostet wie dieses. Man löst soviel Blauholzextract in heissem Wasser, bis die Lösung am Baumé'schen Aräometer 0° zeigt, mischt 5 Lit. dieser Lösung mit $2^1/_2$ Lit holzessigs. Eisen von 10° B. u. $^1/_2$ Lit. Essigsäure von 2° B. und erwärmt das Ganze etwa $^1/_4$ Stunde lang, worauf die Beize zum Gebrauche fertig ist. Dieselbe muss bei weniger dichten Hölzern noch mit etwas Wasser verdünnt werden. (Gewerbebl. aus Württemb. 1874. Nr. 47.)

# Ueber die antiseptische Eigenschaft der Salicylsäure, gegenüber der der Carbolsäure,

von

Jul. Müller.

Kolbe giebt an, dass, wenn Traubenzuckerlösung mit höchstens ein Tausendstel Salicylsäure versetzt wird, die Hefe keine Wirkung ausübt. Vf. wiederholte die Versuche mit einer zehnprocentigen Traubenzuckerlösung und guter Presshefe. $^1/_{1000}$ Salicylsäure hemmt die Gährung vollständig; $^1/_{1000}$ Carbolsäure thut dies ebenfalls; steigert man aber die Verdünnung, so ergiebt sich, dass die Salicylsäure bei einer Verdünnung von $^1/_{2500}$ die Gährung erst nach ungefähr 24 Stunden eintreten lässt, die Carbolsäure in dieser Verdünnung aber absolut keine hemmende Eigenschaft besitzt; die Gährung beginnt nach ganz kurzer Zeit. In Betreff des Gerinnens der Milch, welche Eigenschaft die Salicylsäure nach Kolbe schon bei einer Verdünnung von 0,04 p. c. um 36 Stdn. verlangsamt, verhält sich die Carbolsäure, in solch geringer Menge der Milch zugesetzt, völlig indifferent; die Milch gerinnt nach wie vor und zeigt schon bei dieser Verdünnung den eigenthümlichen Carbolsäuregeschmack.

Interessant ist das Verhalten der Carbolsäure und Salicylsäure zum Harne. K. giebt an, dass frisch gelassener Harn bei Zufügen von wenig Salicylsäure noch am dritten Tage klar und frei von Ammoniak blieb. Vf. stellte folgende Versuche darüber an: 100 Grm. frisch gelassener Harn wurden mit 0,1 und 0,2 Grm. Carbolsäure, mit 0,1, 0,2 und 1 Grm. Salicylsäure versetzt. Der Urin mit 0,1 und 0,2 Grm. Carbolsäure ist noch heute, nach ungefähr 6 Wochen, völlig klar, reagirt sauer, zeigt den Geruch des frischen Harns und ist absolut frei von Stäbchen-Bakterien. Ganz anders nun verhält sich hier die Salicylsäure: der Urin mit 0,1 Grm. Salicylsäure wurde nach ungefähr 5—6 Tagen trübe; unter dem Mikroskope waren die schönsten Hefezellen zu beobachten; nach und nach bildete sich eine vollständige Schimmeldecke; vier Wochen nach dem angestellten Versuche war der Urin noch sauer und zeigte keine Stäbchen-Bakterien; nach 6 Wochen dagegen reagirte der Urin alkalisch und enthielt eine Menge dieser Bakterien. Auch der Urin mit 0,2 p. c. Salicylsäure zeigte in ungefähr derselben Zeit wie der mit 0,1 p. c. Salicylsäure versetzte „Hefezellen" und die nach und nach entstehende Schimmeldecke; derselbe war aber noch nach 6 Wochen sauer und enthielt keine Bakterien. — Der Urin, mit 1 p. c. Salicylsäure versetzt, blieb völlig unverändert. Ziemlich dieselbe Erscheinung trat bei folgenden Versuchen ein: Frische Leber wurde zerschnitten in 0,1 und 0,2 p. c. Carbolsäure- und in 0,1 und 0,2 p. c. Salicylsäurelösung gelegt. In der 0,1 procent. Carbolsäurelösung zeigten sich nach 14 Tagen geringe Mengen von Hefezellen; nach 6 Wochen war die Flüssigkeit mit einer sehr schwachen Schimmeldecke überzogen; der Geruch war faul. In der 0,2 proc. Carbolsäurelösung sind noch keine Hefezellen zu beobachten; irgend welche Fäulniss ist nicht eingetreten. In der 0,1 u. 0,2 proc. Salicylsäurelösung zeigten sich schon nach 8 Tagen bedeutende Mengen von Hefezellen; nach 6 Wochen sind beide Flüssigkeiten mit einer dichten Schimmeldecke überzogen und riechen faul. Vf. erwähnt ausdrücklich, dass alle diese Versuche in dicht nebeneinander stehenden, mit Glasplatten lose bedeckten Gläsern ausgeführt wurden. Jedenfalls stehen diese im Vergleiche der Wirkung der Carbolsäure zu Ungunsten der Salicylsäure sprechenden Thatsachen mit der erst angeführten gäh-

---

*Kolbe hat sich, wie er angiebt, durch spätere Versuche überzeugt, dass die Verzögerung des Sauerwerdens der Milch durch Zusatz kleiner Mengen von Salicylsäure wesentlich von der Temperatur abhängt. Bei 18°C. hält die Salicylsäure den Process des Sauerwerdens viel länger auf, als bei voller Sommerwärme von 30°C. Kolbe's erste Versuche sind mit Milch von 18° angestellt.

rungshemmenden Eigenschaft der Salicylsäure im Widerspruche: man sieht, dass die Salicylsäure, zu frischer Hefe zugefügt, die Wirkung derselben auf Traubenzucker in weit grösserer Verdünnung als die Carbolsäure angewandt hemmt; dass sie aber den in der Luft enthaltenen Keimen zur Aufnahme und Entwickelung derselben einen geringeren Widerstand leistet, als dies die Carbolsäure thut. Vf. versuchte, ob in lose bedeckten verdünnten reinen Salicylsäurelösungen Hefezellen sich entwickeln; dies ist aber nicht der Fall. Liesse sich die grössere Widerstandsfähigkeit der Carbolsäure betreffs der in der Luft enthaltenen Keime vielleicht auf deren Flüchtigkeit zurückführen?

Vf. geht nun zu den mit nicht organisirten Fermenten angestellten Versuchen über. Kolbe giebt an, dass Salicylsäure, in kleinen Mengen einer Amygdalinlösung zugesetzt, die Spaltung desselben durch Emulsion verhindere. Vf. hat dies bestätigen können: ein Zusatz von 0,2 p. c. Salicylsäure genügt, um die Umsetzung vollständig zu verhindern; stellt man den Versuch unter denselben Verhältnissen mit Carbolsäure an, so gebraucht man zur Erreichung desselben Zweckes 10 p. c.

Eine ungleich hemmendere Wirkung als die Carbolsäure übt auch die Salicylsäure auf das Speichelferment, das sogen. „Ptyalin", aus: setzt man zu Speichel eine angemessene Menge verdünnten Stärkekleisters, so ist bei normalem Speichel gewöhnlich nach 3 Stunden alle Stärke in Zucker verwandelt; die Carbolsäure verhindert diese Umsetzung erst bei einem Zusatze von mindestens 10 p. c.; die Salicylsäure dagegen verlangsamt schon bei einem Zusatze von 0,2 p. c. die Umsetzung u. verhindert sie fast vollständig bei Zufügen von 1 p. c. — In noch bedeutenderem Grade ist diese hemmende Wirkung bei dem Leberfermente zu beobachten: Legt man frische Leber — Vf. operirte stets mit der aus dem schnell getödteten Kaninchen sofort herausgenommenen Leber — in Wasser, so ist gewöhnlich nach 24—36 Stdn. alles Glykogen in Zucker verwandelt; man kann sich leicht durch die so schöne Jod-Reaction von der An- oder Abwesenheit des Glykogens überzeugen. Carbolsäure verhindert diese Umsetzung erst bei einem Zusatze von 10 p. c.; die Salicylsäure dagegen verlangsamt schon bei 0,1 p. c. die Umsetzung und verhindert sie vollständig bei 0,5 p. c. Hierbei erwähnt Vf., dass jedenfalls der Charakter der Säure bei dieser hemmenden Wirkung eine Rolle spielt; Ebstein u. Vf. haben bei anderer Gelegenheit gefunden, dass alle Säuren die Umsetzung des Glykogens in der Leber mächtig hemmen. — Wie das Leber- und Speichelferment in ihren Wirkungen durch die Salicylsäure beeinträchtigt werden, so ist dies auch bei dem Magenfermente, dem Pepsin, der Fall. Vf. stellte die hierauf bezüglichen Versuche zuerst sehr roh an: 2,5 Grm. gutes Pepsin-Glycerin wurden mit 50 Grm. einer 0,2 proc. Salzsäure verdünnt und hierzu 1 Grm. gekochtes Hühner-Eiweiss zugefügt; nach 12 stündigem Stehen im Brütofen war alles Eiweiss gelöst. Setzte man vorher der verdauenden Flüssigkeit 0,2 p. c. Carbolsäure zu, so war ebenfalls nach 12 Stdn. alles Eiweiss gelöst; fügte man aber 0,2 p. c. Salicylsäure der verdauenden Flüssigkeit zu, so wurde 1 Grm. Eiweiss erst nach 3—4 Tagen gelöst. Um diese hemmende Wirkung auf das Pepsin genauer zu bestimmen, benutzte Vf. die Methode von Grützner: Er stellte sich eine verdauende Flüssigkeit dar aus 1 C.-C. Pepsin-Glycerin u. 100 C.-C. einer 0,2 proc. Salzsäure. Von dieser wurden zu jedem Versuche 2 C.-C. verdünnt mit 18 C.-C. einer 0,2 proc. Salzsäure, und in die verschiedenen Reagircylinder Salicylsäure, resp. Carbolsäure gefügt, so dass Verdünnungen derselben von 1 : 100 bis 1 : 2000 erzielt wurden. Zu diesen so präparirten Flüssigkeiten wurden nun zur selben Zeit gleiche Mengen mit verdünnter Salzsäure aufgequollenes roth gefärbtes Fibrin zugefügt und genau beobachtet, wann die fein zertheilten rothen Fibrinflocken gelöst waren. Bei der verdauenden Flüssigkeit ohne Salicylsäure, resp. Carbolsäure war die Lösung nach 1 Stunde erfolgt. Bei der Carbolsäurelösung 1 : 2000 erfolgte die Lösung ungefähr erst nach zwei, bei 1 : 1000 nach drei, bei 1 : 500 nach vier, bei 1 : 250 nach fünf, bei 1 : 100 nach sieben und einer halben Stunde. Bei der

Salicylsäurelösung dagegen erfolgte die Lösung bei 1 : 2000 erst nach drei, bei 1 : 1000 nach vier, bei 1 : 500 nach fünf und einer halben, bei 1 : 250 erst nach länger als 24 Stdn. Stellt man diese angestellten Verdauungsversuche zusammen, so kommt man zu dem Schlusse, dass Salicylsäure bei einer Verdünnung von 1 : 1000 die verdauende Kraft des Pepsins so hemmt, als ob nur der vierte Theil des vorhandenen Pepsins zur Wirkung käme; ja, dass bei einem Zusatze von 1 : 250 die verdauende Wirkung des Pepsins so gut wie aufgehoben wird; dass Carbolsäure wohl auch die Pepsinwirkung hemmt, doch bei einer Verdünnung von 1 : 500 nur so, als ob die Hälfte des vorhandenen Pepsins zur Wirkung käme; dass selbst eine Concentration von 1 : 100 die verdauende Kraft nicht vollständig aufhebt.

Diese physiologische Thatsache aber stimmt nicht mit der Wirkung der Salicylsäure im Organismus überein: Kolbe theilte dem Vf. brieflich mit, dass er mehrere Tage hindurch pro Tag 1 bis 1,5 Grm. Salicylsäure genommen habe, ohne irgend eine unangenehme Wirkung zu spüren; Vf. selbst hat wiederholt 0,25 —0,5 Grm. Salicylsäure genommen, ohne Verdauungsstörungen zu beobachten; ja, er hat Kaninchen pro Tag 0,5 Grm. in Dosen von 0,1 Grm. wiederholt gegeben, ohne bei den Thieren eine Appetitabnahme dabei zu bemerken. Er kann sich diesen Widerspruch nur erklären durch das schnelle Ausgeschiedenwerden der Salicylsäure aus dem Organismus; schon nach 2 Stdn. war im Urin stets die Salicylsäure durch Eisenchloridlösung nachzuweisen, nach 12 Stdn. die Reaction nicht mehr zu bemerken.

Stellt man die angeführten Versuche zusammen, so ergiebt sich, dass die Salicylsäure eine die Gährung und Fäulniss stark hemmende Substanz ist, und dass sie die Wirkung der sogen. unorganisirten Fermente ungleich stärker aufhält, als dies die Carbolsäure thut. Vf. erklärt sich dies dadurch, dass bei der Salicylsäure die saure Eigenschaft sich dem hemmenden Einflusse der Carbolsäure, die ja nicht sauer reagirt, gleichsam addirt.

Ueber die Nutzanwendung der Salicylsäure in medicinischer Hinsicht wird Vf. seine Ansichten und etwaigen Vorschläge in einem medicinischen Journale aussprechen. Zum Schlusse erwähnt er noch nachfolgende auffallende Reaction der Salicylsäure:

Es ist bekannt, dass, wenn ein Gemisch von Oxalsäure- und Jodsäurelösung erhitzt wird, sich schnell unter Kohlensäureentwickelung Jod ausscheidet. Millon fand nun, dass Zusatz einer Spur von Blausäure diese Reaction vollständig sistirt. Vf. versuchte, bewogen durch die so hemmende Wirkung der Salicylsäure auf Fermente, ob der Salicylsäure nicht etwa dieselbe Wirkung zukäme, wie dies bei der Blausäure der Fall ist. In der That fand er, dass, wenn man dem kalten Gemische von Oxalsäure- und Jodsäurelösung auch nur eine Spur von Salicylsäure — weit unter $^1/_{1000}$ — der Flüssigkeit zusetzt, sich keine Spur von Jod ausschied. Andere Säuren, wie Benzoësäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure etc., verhindern die erwähnte Reaction ebensowenig, als dies die Carbolsäure thut.

Des Vfs. Annahme, dass diese in rein chemischer Hinsicht hemmende Reaction möglicher Weise mit der hemmenden Eigenschaft der Salicylsäure auf die Fermente in Zusammenhang stehe, hat sich leider nicht bestätigt, da die mit der Salicylsäure isomere Paraoxybenzoësäure, die nicht antiseptisch wirkt, ebenso wie die Salicylsäure die Reduction der Jodsäure durch Oxalsäure aufhebt. Immerhin ist die angegebene Reaction wohl von Interesse. (J. prakt. Chem. [N. F.] 10. 444.)

# Technische Notizen.

**Dem Sandsteine Härte u. Widerstandsfähigkeit zu geben durch Imprägniren mit kieselsaurer Thonerde,** nach Lewin. Sowohl für architektonische Zwecke aller Art, für Land- und Wasserbauten, wie auch für kleinere Objecte, für Grabdenkmäler, Meilensteine etc. entbehrte man bisher gar sehr einen Stein, der mit hinlänglicher Festigkeit ein elegantes Aussehen vereinigte u. leicht zu bearbeiten, andererseits aber auch dauerhaft gegen die Einflüsse der Atmosphäre und des Wassers wäre. Der meist kostbare Marmor, welcher die äusserlich schönsten Bauten ermöglicht, entbehrt der Festigkeit und Dauerhaftigkeit in so hohem Maasse, dass er für Wasserbauten gar nicht, für andere Bauzwecke nur selten zur Verwendung gelangt. Der Marmor wird durch jede Säure zerstört, hohe Temperaturen verwandeln ihn in Staub u. selbst die Luft wirkt so mächtig auf ihn ein, dass nur starke Blöcke sich eines langen Lebens erfreuen. Die Marmorbekleidungen für Häuser und Paläste sind daher mehr und mehr verschwunden und haben anderen, minder schönen Steinen Platz gemacht, die besser dem Winde und Wetter trotzen, als der kohlensaure Kalk, denn solcher ist bekanntlich der Marmor. Durch höhere Temperaturen verwandelt er unter Verlust seiner Kohlensäure sich in Aetzkalk, zerfällt zu Pulver und liefert mit Wasser ebensowohl einen Kalkbrei, wie der gewöhnliche gebrannte unreine Kalkstein. Darum trotzen Marmorgebäude und Marmortreppen niemals einem Brande und man irrt gewaltig, in dem vom Feuer verheerten Hause seine massive Marmortreppe wiederanzutreffen, nur zerbröckelte Steine, die unter starker Wärmeentwickelung sich mit Wasser verbinden und als Mauerkalk benutzt werden können, zeugen von vergangener Pracht. Andere zu Bauzwecken verwendete Gesteinssorten sind wieder minder schön als Marmor, aber desto haltbarer, doch wächst mit ihrer Haltbarkeit die Schwierigkeit, dieselben zu bearbeiten und es muss als ein Bedürfniss angesehen werden, einen Stein darzustellen, der Widerstandsfähigkeit mit Eleganz und Billigkeit verbindet und dieses ist der mit kieselsaurer Thonerde imprägnirte Sandstein. Die sogenannten künstlichen Steine, welche in neuerer Zeit in England und auch in Deutschland aus Cementmischungen hergestellt wurden und vielfach Anwendung finden, stehen dem imprägnirten Sandsteine bei Weitem nach, besonders auch an Härte und Aussehen. Die Imprägnirung des Sandsteins hat Lewin auf seinen Sandsteinbrüchen Saxonia in Neundorf bei Pirna zuerst mit ausgezeichnetem Erfolge in Angriff genommen und die herrlichen reinen Sandsteine der Saxonia ermöglichten die Erzielung vorzüglicher Resultate. Der Sandstein ist bekanntlich porös und nimmt in seine Poren leicht Wasser und wässerige Lösungen bis zu einer gewissen Tiefe auf, und diesen Umstand benutzt man, um die Oberfläche gewissermaassen zu cementiren. Lewin imprägnirt, wie gesagt, den Sandstein mit Lösungen von Kieselsäure und Thonerde, und das Resultat dieser Manipulationen ist, dass sich eine undurchdringliche, kieselsaure Thonerde in den Poren niederschlägt und dem Sandsteine eine ausgezeichnete Härte verleiht. Kieselsäure wie Thonerde müssen in löslicher Form eingebracht werden, Thonerde als schwefelsaure Thonerde und die Kieselsäure als kieselsaures Kali (Wasserglaslösung). Nach dem Imprägniren kann man den Stein poliren wie Marmor und ihm leicht ein fast marmorähnliches Aussehen ertheilen. Der imprägnirte Sandstein widersteht dem Feuer und der Luft und eignet sich vorzüglich für Wasserbauten. Für Treppenstufen wird er den unansehnlichen rohen Sandstein, wie auch durch seine Dauerhaftigkeit den Marmor ersetzen. Durch Behandeln des imprägnirten Sandsteins bei hohen Temperaturen erhält er eine Art Verglasung, der man jede beliebige Färbung ertheilen kann. Ueberhaupt lässt sich der Sandstein beim Imprägniren sehr wohl färben und zu den verschiedensten Zwecken herrichten. Man vermischt den Farbstoff entweder mit der Lösung des Thonerdesalzes oder mit der Kaliwasserglaslösung, und ist sonach im Stande, selbst schwarze Steine zu erzeugen. (Pol. Notizbl. **29.** 353.)

**Neue Kohlenfunde in England.** Der kolossale Verbrauch englischer Kohlen hatte in den letzten Jahren die Frage angeregt, wie lange die englischen und schottischen Kohlengruben den Anforderungen der Industrie noch zu genügen im Stande sein würden. Die Antwort der mit den bezüglichen Untersuchungen Seitens des Parlaments betrauten montanistischen Capacitäten schwankte zwischen 100 und 200 Jahren, ein Resultat, welches die grössten Befürchtungen der Industriellen hervorrief. Wie englische Blätter berichten, sind nun in jüngster Zeit neue sehr bedeutende Kohlenlager entdeckt worden, die geeignet sind, lebhaftes Interesse zu erregen. Es wurden nämlich in Sandwell-Park (Staffordshire) Bohrungen vorgenommen, welche constatiren, dass auch ausserhalb der Grenzen des Südstaffordshirer Kohlenreviers sich abbauwürdige Kohlenflötze befinden. Auch auf den dem Grafen Dudley angehörigen Grubenfeldern wurden Bohrversuche gemacht und zwar wurden die 60 Mtr. Basalte der Rohleyhügel durchbohrt und unter den Basalten in einer Tiefe von 250 Mtr. alle Hauptkohlenflötze des ganzen Districts wieder angefahren, welche eine Mächtigkeit bis zu 30 Fuss besitzen. Die letzteren Bohrungen haben den Beweis geliefert, dass die durch vulkanische Eruptionen entstandenen Basalte die Kohlenflötze nicht zerstört haben. (B - u. Hüttenm. Ztg. **33.** 329.)

**Einiges über das Klären der weingeistigen Schellacklösung,** von A. Peltz. (Schluss.) — Zu einem nächsten Versuche wählte man statt der Magnesia gepulverte Kreide und zwar in derselben Menge, als Schellack in der Lösung enthalten war. Diese Mischung hatte sich in einigen Stunden fast über die Hälfte, in längerer Zeit bis auf $^3/_4$ geklärt, während der untere trübe Theil sich schnell filtriren liess. Es bedurfte nur ein wenig Weingeistes, um das Filter nachzuspülen und man erhielt eine klare weingeistige Schellacklösung. Die weiteren Versuche z. B. mit schwefelsaurem Baryt stellten sich nicht günstiger heraus. Die Filtration kann, wo in grösseren Partien Schellacklösung angefertigt wird, am besten durch Filz geschehen.

Obschon der Zweck der Aufgabe erreicht war, so stellte Vf. dennoch folgenden Versuch an: Zu 3 Thln. der vorher angegebenen Schellacklösung setzte er 1 Thl. Petroleumäther zu und schüttelte die Mischung tüchtig durch. Nach wenigen Augenblicken ruhigen Stehens schied sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die obere hellfarbene war der Petroleumäther mit dem darin gelösten Wachs, die untere gelbbraune, klare Schellacklösung, der nur wenig noch Petroleumäther anhing. Ueberlässt man die Petroleumätherschicht der freiwilligen Verdunstung, so erhält man als weissen Rückstand das darin gelöste Wachs aus dem Schellack. Bei Anwendung eines stärkeren Weingeistes (95 p. c.) zum Auflösen des Schellacks und nachherigem Vermischen der Lösung mit Petroleumäther, entsteht eine vollkommen klare Mischung, die nach Zuthun von Wasser sich erst in die obenerwähnten zwei Schichten absondert. Es darf also eher ein etwas schwächerer als stärkerer Weingeist von 90 p. c. zur Anwendung kommen. Die mittels Petroleumäther gereinigte Schellacklösung besitzt die unangenehme Eigenschaft, dass der Schellack, nach dem Verdunsten des Weingeistes, in etwas spröder Form zurückbleibt und leicht abspringt; indessen ist diesem Uebelstande durch einen Zusatz von 1 bis 3 p. c. venetianischen Terpentins abgeholfen. Noch spätere Versuche zeigten, dass das gewöhnliche, im Handel vorkommende Benzin (Fleckenreinigungsmittel) den im Preise höher stehenden Petroleumäther vollkommen zu ersetzen vermag. (Pharm. Ztschr. für Russland 13. 387.)

**Bericht über Chemikalien und Droguen.** Von der Firma Gehe u. Co. in Dresden ist wiederum ein reichhaltiger Bericht über die Geschäftslage der Chemikalien und Droguen versendet worden, aus dem wir in gewohnter Weise einige Notizen zusammenstellen.

Was zunächst die Metalle betrifft, so ist die Lage des *Quecksilber*-Geschäftes recht unerfreulich geworden. Der Artikel befindet sich noch immer monopolisirt vom Londoner Rothschild, der jeden Anlass zur Erhöhung benutzt, der aber ebenso willkürlich als unerwartet bisweilen erhebliche Ermässigungen eintreten lässt. Californien liefert kaum genug, um den Bedarf für Nordamerika zu decken; Sardinien hat unbedeutende Ausbeute und ist ohne Einfluss auf den Markt; das Gleiche gilt vom österreichischen Quecksilber, das, seitdem das ganze Erträgniss von der Regierung an ein Bankhaus verhandelt ist, meist in London in Flaschen gefüllt und zu Rothschild's Preisen im Einzelnen verkauft wird. Jetzt ist R's. Preis 23 £ pro Flasche. Quecksilber stand noch im August 1871 auf 9 £ pro Flasche; seitdem ist es fortwährend gestiegen, auf 11 £ im April 1872, auf 14 £ im April 1873 und 20 £ bis 19 £ 15 sh. im April 1874. Vor November sollen grössere Zufuhren nicht zu erwarten sein und es soll die Absicht R's. dahin gehen, den Preis bis dahin auf 25 £ festzusetzen. Trotz einiger Einschränkungen im Consum wird man gezwungen sein, für dieses unentbehrliche Metall jeden Preis zu bewilligen. Der Schwerpunkt des *Wismuth*-Geschäftes liegt augenblicklich nicht, wie ehedem, in Sachsen. Die Londoner Concurrenz mit in England aus überseeischen, meist südamerikanischen, Erzen verhüttetem sehr reinem Metalle giebt den Ausschlag und bestimmt die Preise, deren Gang dabei fortgesetzt sinkend war. Dem Rückgange in England pflegen nun später zwar auch die sächsischen Werke nachzufolgen, doch lässt die Peinlichkeit, mit welcher überall die stark fundirten Metallinhaber, die nicht leicht zu Angeboten sich herbeilassen, sondern die Käufer an sich herankommen lassen, in jedem eintretenden Bedarfsfalle den höchstmöglichen Preis herausholen, darauf schliessen, dass die Preise des Metalles noch lange nicht im richtigen Verhältnisse zum Werthe und zur überreichlichen Menge der deshalb stärker gesunkenen Erze gemacht, sondern wesentlich zu hoch genommen werden. Auch in der Auvergne sollen jetzt wismuthhaltige Erze aufgefunden worden sein. Je mehr aber neue Erze dem Markte zufliessen, um so eher ist wieder auf solidere Regelung der Preise und deren Befestigung zu hoffen. — Das *Nickel*, welches in den letzten Jahren eine so grosse Rolle spielte, ist nicht mehr so sehr gesucht, da die deutschen Münzstätten jetzt damit versorgt sind. Es ist wieder regelmässig bei den sächsischen Werken zu haben, die indessen ihren Prima-Würfelnickel, der zum Theil auch aus schwedischen Erzen gewonnen ist, noch immer auf hohem Preise halten.

*Antimon* wird jetzt fast nicht mehr von Ungarn, sondern meist nur noch von England angeboten und ist infolge grösserer Zufuhren von australischen und Borneo-Erzen bedeutend im Preise gewichen. Die ungarischen Gruben scheinen mit der Gewinnung guten rohen Schwefelantimons hinreichend beschäftigt.

*Zinkstaub* ist in der Färberei als Reductionsmittel, in der Druckerei direct als Farbe beliebt geworden.

Die *Soda* war im Mai und Juni d. J. auf einen seit 4 Jahren nicht gesehenen Preisstand, 4 £ $12^1/_2$ sh. pro Ton, gekommen, erholte sich aber später auf 5 bis 5 £ 7 sh. 6 d., um neuerdings wieder flauer und bis zu 5 £ ausgeboten zu werden, wonach auch auf Wiedererhöhung des Preises in der

nächsten Zeit nicht zu rechnen ist. Die Exportziffer Grossbritanniens für Alkali (krystallisirte und calcinirte Soda und Chlorkalk) beträgt für die Zeit vom 1. Jan. bis 30. Juni 1874 im Ganzen:

| | 1873 | 1874 | Differenz |
|---|---|---|---|
| Quantum: | Cwt. 2,259175 | Cwt. 2,395022 | + 6½ p. c. |
| Werth: | £ 1,425791 | £ 1,280656 | — 9 p. c. |

Deutschland participirte an dieser Ziffer mit:

| | 1873 | 1874 | Differenz |
|---|---|---|---|
| Quantum: | Cwt. 370755 | Cwt. 356928 | — 3,8 p. c. |
| Werth: | £ 191654 | £ 152873 | — 20,5 p. c. |

Neben der dominirenden deutschen *Pottasche* aus Chlorkalium kommt jetzt auch illyrische wieder mehr in Frage, namentlich für Glasfabrication, wo es darauf ankommt, reines Kali zu haben, ohne die bei der deutschen Pottasche nothwendig vorhandene Beimischung von Natron. Die grossartige Production der Salzwerke in Ohio und Virginien hat die Preise des *Brom* auf immer niedrigeren Stand gebracht, der ohne den etwaigen Eintritt neuer Verbrauchszweige auch keine Aussicht auf Besserung bietet. Von dem früher im Weltmarkte in Mitbewerbung getretenen unreinen französischen Brom ist nichts und von dem englischen Producte wenig zu vermerken. Die amerikanische Production, welche die deutsche Fabricationsmethode, trotzdem diese ängstlich geheim gehalten worden war, doch zu erfahren gewusst hat und sich derselben nun bis in die kleinsten Details bedient, hat alle Concurrenz lahm gelegt, auch die deutsche selbst, welche nicht mehr auf ihre Kosten kommt.

Bei *Jod* hat die französisch-englische Coalition, mit PATTERSON an der Spitze, in dem erst so unbedeutend aufgetretenen Concurrenten der chilenischen Jodfabrication einen mächtigen Rivalen erhalten, der bedeutende Zufuhren an den Londoner Markt und die Preise in fortwährendes Fallen brachte. Bis Mitte Juli behauptete der grosse schottische Fabrikant seine Notirung von 1 sh. pro Unze, bis er sich endlich Angesichts grosser Mengen von chilenischem Jod zu 97 p. c. (bis mit Ende Juli d. J. 167 Kisten, welche in Auction zuletzt zu 8½ d. pro Unze abgingen), zu einer Ermässigung auf 9 d. entschloss. Diesen Preis wird er nun wohl einige Zeit behaupten, zumal die Zufuhren von Chili neuerlich kleiner sind und, weil Spuren Blei enthaltend, niedriger taxirt werden als das schottische. GEHE u. Co. haben indessen gefunden, dass das chilenische Jod bedeutend reiner als früher geworden ist und mit dem schottischen Jod, besonders aber mit dem bisweilen sogar Cyanjod haltenden französischen, recht wohl in Bewerbung treten kann. Jodkupfer wird nur noch von einem Hause nach Bremen gebracht, wo es auf nassem Wege durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt wird: auf dem Londoner Markte erschien davon in diesem Jahre so gut wie nichts.

Die Concurrenz des californischen *Borax* hat sich noch nicht so drückend erwiesen, wie befürchtet worden, was seinen Hauptgrund darin hat, dass die Transportkosten von den Gruben bis nach San Francisco, von wo jetzt die Verschiffung erfolgt, sehr bedeutend sind. Man kauft guten californischen (Nevada-) Borax in London und Liverpool zu 60 bis 61 sh., satzigen abfallenden zu 58 bis 59 sh. am Lande, englischen, Marke Wood, zu 66 bis 66½ sh. franco Bord. Bei dieser Differenz dürfte englischer Borax wegen grösserer Zuverlässigkeit und Gleichmässigkeit vorzuziehen sein. Das deutsche Reich hat im Jahre 1872 von Borax und Borsäure 16200 Ctr. im Werthe von 567000 Thlr. importirt und davon 3130 Ctr. für 110000 Thlr. wieder ausgeführt.

Die *Alaun*-Erzeugung in Deutschland beschränkt sich mehr u. mehr auf Kalialaun; guter Ammoniakalaun ist jetzt nur noch von England zu beschaffen. *Chromalaun* ist abermals im Preise gewichen und scheint bald auf die vor Jahren practicirte Notirung für Abfallproduct zurückzukommen, seitdem sich die Offerten im Markte häufen, sowohl Seiten der Alizarin- als der Anilinfabrikanten, denen der Stoff in grosser Menge bei verschiedenen Operationen entsteht und nur die Mühe der Reinigung bedingt, so lange nicht ein billigerer Weg zur Revivicirung des Chromoxydes in Kalidichromat gefunden wird.

Die vorzüglichen Eigenschaften der *Quillaya-Seifenrinde* zu den verschiedensten Waschzwecken werden mit jedem Tage mehr anerkannt und ist deren Verbrauch trotz billiger Seifenwurzel fortwährend in Zunahme begriffen. Aber auch die weisse Levantiner Seifenwurzel ist ein sehr beliebtes Waschmittel in den Fabriken geworden, während der Consum der rothen Seifenwurzel nur noch klein ist. *Gepulverter Traganth* hat in der Wäscheappretur als eine Spar-Stärke neuerdings grosse Aufnahme und Absatz in Quantitäten gefunden.

Beim echten *Bienenwachs* nimmt leider die Fälschung sehr überhand und selbst von Ungarn, von wo man gewohnt war, nur reines Wachs zu beziehen, kam mehrfach mit Wachstrebern und Presswaare verfälschte Waare zum Versandt. Eine Consumabnahme könnte diesen Artikel betreffen, wenn der bedeutende Wachsmassen verbrauchende Ritus der russischen Kirche die Ausschliessung alles andern, als des Bienenwachses, fortan noch fallen lassen sollte. Das *Erdwachs* ist schon vielfach in Verbrauch und wird noch mehr Anwendung finden, wenn die bereits erzielten Verbesserungen weitere Fortschritte machen. Schon jetzt kann man sowohl in gelbem als weissem Hartguss die Qualität als sehr gut bezeichnen. Es wird aber noch weitere Vervollkommnung, namentlich in Bezug auf grössere Härte, und ohne wesentliche Veränderung des Schmelzpunktes, in Aussicht gestellt, nur bleibt zu erwarten, ob dieses Ziel ohne eine Preiserhöhung erreichbar sein wird. Ueber den

Consum von *Hausenblase* in Deutschland entnehmen Gehe u. Co. der Statistik, dass im Jahr 1872 die Einfuhr dahin 870 Ctr., geschätzt auf 1,040000 Thlr., und die Ausfuhr von da 410 Ctr., geschätzt auf 492000 Thlr., betragen hat. Gewalzte Hausenblase wird ausser von Deutschland jetzt auch von Amerika in den Handel gebracht; ein Präparat unter dem Namen „Arson u. Wilzinski's Isinglass", in Papierform und von dessen Stärke, hat sich bei Untersuchung als unvollkommen löslich und von geringer Fähigkeit zum Gelatiniren erwiesen, während echte Hausenblase noch bei 1 Thl. in 20 Thln. Wasser gelatinirt.

*Essigsäure* blieb unverändert im Preise, weil sie nicht mehr von den durch wiederholte Kartoffelmissernten erhöhten Preisen des besonders jetzt sehr theuern Kartoffelspiritus abhängig ist, seitdem sie nicht mehr aus diesem dargestellt wird und die Holzessigsäure mit geringen chemischen Mitteln unmittelbar auf die höchste Reinheitsstufe gebracht werden kann. Es hat diese, die zeitherige immer progressiv gewesene Verwendung des Kartoffelbranntweins wesentlich beschränkende, vervollkommnete billigere Bereitung der Essigsäure und des Essigs auch das Gute, die von der Landwirthschaft nicht immer reichlich genug erbauten Kartoffeln mehr als zeither den directen Nahrungszwecken vorzubehalten und dadurch wohlthätig auf wohlfeilere Nahrungsmittelpreise hinzuwirken. Von fester *Phosphorsäure* consumirt das in Amerika da und dort gebräuchliche Liebig-Horsford'sche Brodbackverfahren noch immer ansehnliche Mengen, scheint aber besondere Fortschritte nicht ferner zu machen, seitdem ein Theil des dortigen ärztlichen Publicum sich gegen den directen Ueberschuss von zugeführter Phosphorsäure in den menschlichen Körper aussprach. Die nach dem Patente des Prof. Dr. Kolbe in Leipzig fabrikmässig dargestellte *Salicylsäure* hat sich zu Zwecken der Desinfection von Wunden, wie zur Fernhaltung von Pilzbildung auf Fruchtsäften, zur Sistirung der Gährung von Bier und Wein etc guter Nachfrage zu erfreuen und war nicht immer nach Höhe des Bedarfes prompt zu beschaffen. Schon nächsten Herbst wird indessen in nächster Nähe von Dresden eine darauf in grösserem Massstabe eingerichtete Fabrik eröffnet werden, um dann auch ein billigeres Präparat zu liefern, welches die Benzoësäure in der Anilinblaufabrication zu ersetzen im Stande sein wird. Der Bedarf an *arsensaurem Kali* war in der letzten Saison grösser als je; die Fliegen sind allenthalben mehr als in früheren Jahren und bei der grossen Hitze sehr lästig aufgetreten. Auch kommt man immer wieder auf arsenikhaltiges Fliegenpapier zurück, weil die organischen Stoffe, wie Quassia etc., durch den Fäulnissprocess des immer nass zu haltenden Papieres ihre Wirksamkeit bald verlieren. Die künstlichen *Badesalze*, besonders Carlsbader und Kreuznacher, kommen, ähnlich den künstlichen Mineralwässern, mehr und mehr in Aufnahme, da sie zu Bädern dieselben guten Dienste leisten wie die aus natürlicher Soole gewonnenen Salze.

Im *Theegeschäfte* macht sich im Allgemeinen eine flaue Stimmung geltend. Mit grosser Hast ist in dies. J. der Thee der neuen Saison von China exportirt worden, und den Importeuren, welche hohe Preise im Ankaufe gezahlt haben, stehen beträchtliche Verluste in Aussicht, da die fortwährenden grossen Zufuhren nach London und Hamburg, besonders von schwarzem Thee, eine nicht unerhebliche Preisreduction bewirkten. In Hamburg trafen schon Anfang August ca. 30 Mill. Pfund Thee der neuen Ernte ein. Ueber die Importe und Ablieferungen von Thee in London vom 1. Jan. bis 31. August 1873 und 1874 und Vorräthe am 31. Aug. 1873 und 1874 liegen folgende Ziffern vor:

| | Total | schwarzer Thee | grüner Thee |
|---|---|---|---|
| Import 1874: | 86,890000 Pfd. | 83,196000 Pfd. | 3,694000 Pfd. |
| Import 1873: | 85,172000 | 78,881000 | 6,291000 |
| Ablieferungen 1874: | 109,680000 | 102,996000 | 6,634000 |
| Ablieferungen 1873: | 109,130000 | 102,564000 | 6,566000 |
| Vorrath 31. Aug. 1874: | 66,557000 | 62,272000 | 4,285000 |
| „ „ 1873: | 65,514000 | 60,051000 | 5,463000 |
| Schwimmend auf London am 31. Aug. 1874: | 44,806000 Pfd. | | |
| „ „ „ 1873: | 25,284000 Pfd. | | |

Hiernach ist aus den schwimmenden Zufuhren eine aussergewöhnliche Vergrösserung der Vorräthe, um circa 20,000000 Pfd., zu gewärtigen. Auch zeigt dies auf's Neue, wie der Verbrauch sich mehr und mehr den grünen, bekanntlich stets gefärbten und künstlichen angemachten und faconnirten Theesorten ab- und den einfach getrockneten, von Natur sich schwarz oder dunkelbraun darstellenden Theesorten zuwendet. (D. Ind.-Ztg. 1874. 402.)

**Ueber Kunstbutter (Sparbutter)**, nach einem Berichte von Mège Mouriez. Vor einigen Jahren erhielt Mège Mouriez den Auftrag, Versuche anzustellen zum Zwecke der Erzielung eines für die Marine und für die ärmere Bevölkerung brauchbaren Productes, welches geeignet sei, die gewöhnliche Butter zu ersetzen und weit billiger zu stehen komme. Diese Versuche wurden auf dem Landgute zu Vincennes ausgeführt. Der Verfasser stellte mehrere Milchkühe unter strenge Diät; die Thiere nahmen bald am Gewichte ab und gaben verhältnissmässig weniger Milch, aber diese enthielt stets Butter. Woher kam nun letztere? Der Verfasser vermuthete, sie entstände aus dem Fette der Thiere, welches, vom Organismus wieder absorbirt und in die Zirkulation gebracht, vermöge der respiratorischen Verbrennung von seinem Stearin befreit werde und sein Oleo-Margarin den Eutern liefere, wo es unter dem Einflusse ihres Pepsins in Butter-Oelmargarin, d. h. in Butter

übergehe. Von dieser Annahme ausgehend, versuchte Mège den natürlichen Process künstlich nachzuahmen, indem er sich erst des Kuhfettes und dann des Ochsenfettes bediente, und erhielt bald durch ein ebenso einfaches wie sinnreiches Verfahren ein Product, welches milde und angenehm schmeckte, und nahezu den Schmelzpunkt der Butter besass. Indem er dann dieses Verfahren noch weiter ausbildete, gelang es ihm wirklich, Butter auf dem von der Natur eingeschlagenen Wege herzustellen.

Gestützt auf die wohlbekannte Thatsache, dass Fette bei Gegenwart animalischer Substanzen verändert werden, und zwar um so rascher, je länger sie damit in Berührung sind und je höher die Temperatur ist, setzte Vf. zuerst Ochsenfett einer Wärme von 45 bis 50° C. aus, dasselbe verlor dadurch seinen unangenehmen Geruch und Geschmack, und gab nun eine vortreffliche Grundlage zur Bereitung von Butter. Die weitere Ausführung war folgende:

Ganz frisches Ochsenfett wurde zwischen zwei, mit konischen Zähnen versehenen Cylindern zerkleinert, um die dasselbe durchsetzenden Häute zu zerreissen, hierauf in einem Fasse 1000 Kilogrm. davon mit 300 Kilo Wasser, 1 Kilo kohlensaurem Kali u. zwei klein geschnittenen Schaf- oder Schweinemagen durch Wasserdampf so weit erwärmt, dass die Temperatur der Masse 45°C. betrug, und diese fleissig umgerührt. Nach 2 Stunden liess man das völlig geschmolzene u. oben angesammelte Fett in ein anderes Fass ab, welches durch Wasserdampf auf einer Temperatur von 30 bis 40°C gehalten wurde, setzte 2 p. c. Kochsalz hinzu und liess es nach abermaligen 2 Stdn. und nach erfolgter Klärung wiederum ab. Es besass nunmehr eine schöne gelbe Farbe und roch ganz ähnlich frisch bereiteter Butter. Nachdem es in einem Locale von 20—25° langsam abgekühlt worden war, zeigte es eine halbfeste Consistenz und ein körniges, zum Pressen sehr geeignetes Gefüge. Diese Operation wurde mittels einer hydraulischen Presse bei etwa 25° vorgenommen und lieferte nahezu gleiche Theile Festes und Flüssiges. Das Feste betrug 40—50 p. c. und besass einen Schmelzp. zwischen 50 und 59°; es wurde zur Fabrication von Kerzen verwendet.

Der beim Pressen abgelaufene Antheil, das Oleo-Margarin, gestand in der Kälte zu einer körnigen, blassgelben, nicht im mindesten talgig oder unangenehm schmeckenden Masse. Im Munde zerging es gerade so wie Butter, während Ochsenfett sich im Munde in Oleo-Margarin, welches flüssig wird, und in Stearin, welches mehr oder weniger am Gaumen kleben bleibt, trennt. Das so erhaltene Oleo-Margarin, durch Waschen mit Wasser völlig gereinigt und in eine ganz homogene Masse verwandelt, stellt ein vortreffliches Küchenfett dar, denn es kann alle zu culinarischen Zwecken dienenden Fette vollständig und vortheilhaft ersetzen. Namentlich ist es, wegen seiner Haltbarkeit, auch für die Marine sehr zu empfehlen. In Paris kauft man es gegenwärtig unter dem Namen Margarin zu 80 Centimes bis 1 Franc per halben Kilogrm., und man macht bereits vielfach Gebrauch davon.

Aus diesem Oleo-Margarin stellte der Vf. auf folgende Weise auch eine billige Butter dar. Nachdem er gefunden hatte, dass die Euterdrüsen der Kuh, welche die Milch secerniren, eine eigenthümliche Substanz, eine Art Pepsin enthalten, die Fette mit Wasser zu emulsioniren vermag, benutzte er diese Beobachtung zur Ueberführung des Oleo-Margarins in Rahm und schliesslich dieses Rahms in Butter. Demgemäss brachte er in ein Butterfass 50 Kilo geschmolzenes Oleo-Margarin, 25 Lit. Kuhmilch, welche weniger als 1 Kilo Butter entsprechen, und 25 Kilo Wasser, das die löslichen Theile von 100 Gran fein zertheilter Kuheuterdrüse enthielt, fügte zur Erhöhung der Farbe auch ein wenig Orlean hinzu und setzte das Fass in Bewegung. Schon nach einer Viertelstunde war das Ganze in einen dicken Rahm verwandelt, und weiterhin, meist nach zwei Stunden, war die Butter ausgeschieden. Sie wurde herausgenommen, unter Wasser geknetet, und stellte nun eine sehr schöne Butter mit 12,5 p. c. Wasser dar. Sie hinterliess beim Behandeln mit Aether 1,2 p. c. Rückstand. Eine Probe erstarrte bei 22° C., eine andere bei 17° C, während Ochsenfett zwischen 32 und 33° C. fest wurde.

Der Erstarrungspunkt guter Pariser Marktbutter wurde = 19°, der guter Issigny-Butter = 22,2°C., und der gewöhnlicher Calvados-Butter = 22° gefunden. Nach den Versuchen von Boussingault beträgt in richtig bereiteter, gut gewaschener und getrockneter Butter der Wassergehalt 13 bis 14 p. c. In der gewöhnlichen Marktbutter und den geringeren Sorten steigt er bis zu 18, und selbst 24 p. c. Die Issigny-Butter enthält 11,94, und die Calvados-Butter 13,38 p. c. Wasser. Was die in Aether unlösliche käsige Materie betrifft, so gab die Issigny-Butter bester Qualität 3,13 p. c., während aus obiger Kunstbutter nur 1,2 p. c. erhalten wurden. Letztere enthält mithin weit weniger davon, auch weniger Wasser als die gewöhnliche käufliche Butter, wird dadurch folglich nicht so leicht zur Rancidität geneigt und repräsentirt ein relativ grösseres Gewicht an Butterfett, lauter wesentliche Vorzüge vor der gewöhnlichen Handelswaare. Der Vf. hat gefunden, dass sein Fabrikat, wenn es bei einer Temperatur von nur + 5—6° C. mit Wasser gewaschen wird, weniger Wasser als sonst zurückhält und infolge dessen noch haltbarer wird. Ein so behandeltes Quantum, welches am 29. Octbr. von Paris nach Wien gelangte, entsprach noch am 5. April, also nach 5 Mon., jeder Anforderung. Man muss allerdings gestehen, dass das Mége'sche Fabrikat nicht den feinen aromatischen Geruch der Normännischen Butter besitzt, aber ebensowohl zugeben, dass es den gewöhnlichen Sorten völlig ebenbürtig ist, mithin als ein schätzenswerther nationalökonomischer Fortschritt angesehen werden kann. (Pol. Notizbl. 29. 343.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

mar 26

No. 8. **Chemisches** 24. Februar 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die behutsame Oxydation der Kohlenwasserstoffe, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**H. Baumhauer,** Bemerkung zu dem Aufsatze von F. EXNER über die *Lösungsfiguren von Krystallflächen.* (Pogg. Ann. **153.** 621.)

**J. Wiesener,** Ueber die *Strahlen des Lichtes, welche das Xanthophyll der Pflanzen zerlegen.* (Pogg. Ann. **153.** 622.)

**K. L. Bauer,** Ueber den *scheinbaren Ort* eines in einem dichteren durchsichtigen Mittel befindlichen, sowie eines durch eine sogen. planparallele Platte beobachteten Lichtpunktes. (Pogg. Ann. **153.** 572.)

**Krebs,** Ueber die *Reflexion des Lichtes* an der Vorder- und Hinterfläche einer Linse. (Pogg. Ann. **153.** 563.)

**H. Krüss,** Ueber ein *neues Ocular.* (Pogg. Ann. **153.** 601.)

**F. Lippich,** Bemerkungen zu einem von F. ZÖLLNER ausgeführten *elektrodynamischen Versuche.* (Pogg. Ann. **153.** 616.)

**E. Edlund,** Bemerkungen, die *Theorie der Elektricität* betreffend. (Pogg. Ann. 153. 612.)

**A. Gawalovski,** *Bunsensche Kohlen-Zink-Batterie* mit Selbstentleerung. (Pogg. Ann. 153. 626.)

**A. Gawalovski,** *Selbstthätiges Quecksilberventil.* (Pogg. Ann. **153.** 624.)

### 2. Allgemeine Chemie.

**E. Reichardt,** Bedeutung u. Werth der *Aequivalentensahlen.* (Arch. Pharm. [3] **6.** 1.)

**D. Gernez,** Analogien zwischen der *Entwickelung von Gasen* aus übersättigten Lösungen und der *Zersetzung gewisser explosiver Körper.* (C. r. **80.** 44.)

**G. Wiedemann,** Ueber die *Dissociation der wasserhaltigen Salze.* In Bezug auf die vom Vf. früher veröffentlichte Abhandlung (C.-Bl. 1874. 210) hatte DEBRAY Prioritätsansprüche geltend gemacht (C.-Bl. 1874. 754). Vf. erwidert darauf, dass er DEBRAY's Arbeit in jener Abhandlung allerdings citirt und auch bei dem Wesentlichsten der gemeinsamen Resultate nochmals besonders erwähnt habe. Gleichwohl sieht er sich durch die Aeusserungen DEBRAY's veranlasst, zur Feststellung des Thatbestandes noch Folgendes zu erwähnen: 1. Die Resultate seiner Arbeit seien vollständig schon im J. 1864 dem wissenschaftlichen Vereine in Braunschweig u. sodann unter Beifügung der Beobachtungsreihen, welche längere Erwärmungszeiten erforderten, nochmals am 11. Juni 1866 dem naturwissenschaftl. Vereine in Carlsruhe mitgetheilt worden. (Vergl. den vom Secretär dieses Vereines verfertigten Auszug in dem Protokolle der betr. Sitzung in den Verhandlungen des Vereins. 3. Hft. S. 8.) Die schon damals fertig ausgearbeitete Abhandlnng sei mit unbedeutenden, die Resultate nicht berührenden, rein redactionellen Aenderungen unter Beifügung der die Arbeit DEBRAY's vom Jahre 1868 betreffenden Citate im Jubelbande von Pogg. Ann. ver-

öffentlicht. Die Verzögerung der Publication ist allein dadurch begründet, dass Vf., freilich bisher vergeblich, noch fernere Anhaltspunkte für eine vollständige Theorie der Dissociation zu gewinnen hoffte. 2. Die vom Vf. angewendete Methode sei nach Debray complicirter als die des Letzteren. Vf. habe indess nicht auf die von ihm benutzten Vorsichtsmaassregeln verzichten zu können geglaubt. Dieselben sind, wie er sich durch wiederholte Versuche überzeugte, zur Erlangung exacter und namentlich auch zu weiteren Berechnungen ganz geeigneter, von dem Einflusse der den Krystallen anhängenden Luft und des eingeschlossenen Wassers möglichst unabhängiger Resultate unbedingt erforderlich. Infolge des zuletzt erwähnten Umstandes sei es bei manchen Hydraten* überhaupt fast unmöglich, übereinstimmende Beobachtungsreihen zu erhalten. (Pogg. Ann. **153.** 610.)

## 3. Anorganische Chemie.

**E. J. Hourton u. E. Thompson,** Ueber eine *neue allotropische Modification des Phosphors.* Man weiss schon lange, dass Phosphor, mit starker Kalilauge gekocht, beim Erkalten kurze Zeit seinen flüssigen Zustand beibehält. Dieses Verhalten haben die Vff. genauer untersucht. Nach 5 Minuten langem Kochen goss man die Lauge ab und wusch den Phosphor durch einen Strom kalten Wassers. Derselbe behielt selbst bei Temperaturen weit unter dem Schmelzpunkte des gewöhnlichen Phosphors den flüssigen Zustand Monate lang bei. Bei starker Abkühlung (durch rasches Verdunsten von Aether) erstarrte eine Probe bei + 3,3°. Dieser flüssige Phosphor ist an der Luft nicht oxydirbar und leuchtet nicht im Dunkeln. Beim Festwerden desselben entstehen augenscheinlich zwei Modificationen festen Phosphors, von denen die eine zähe und wachsartig wie der gewöhnliche Phosphor, die andere zerreiblich und krystallinisch ist. Eine Volumveränderung findet beim Erstarren nicht Statt. (Journ. Franklin Inst.; Arch. Pharm. [3] **6.** 49.)

**R. Schneider,** Ueber *neue Schwefelsalze* (10. Abhandlung). (Pogg. Ann. **153.** 588.)

**H. Grimshaw,** Ueber *basisches Chlorcalcium.* Wenn man eine conc. Lösung von Chlorcalcium mit Kalkhydrat erhitzt und filtrirt, so scheiden sich beim Abkühlen lange nadelförmige Krystalle eines Salzes aus, welches in Gmelin's Handbuch gewässerter Chlorcalciumkalk oder gewässerter viertelsalzsaurer Kalk genannt wird u. die Zusammensetzung $3CaO, CaCl + 16aq$ hat. Vf. hat dieses Salz von Neuem dargestellt und analysirt und giebt ihm die Formel $\Theta \begin{cases} CaO H \\ CaCl \end{cases} + 7H_2O$. (Chem. N. **30.** 280.)

**S. Lupton,** Ueber die *Formel der Alaune.* Vf. fand, dass der Ammoniakeisenalaun von seinen $24\,\Theta H_2$ bei 150° nur 23 u. das letzte Molekül erst bei 230° abgiebt. Der gewöhnliche Kali- und Ammoniakalaun geben 23 Mol. Wasser bei 180, resp. 190° gab. Hieraus schliesst Vf., dass die Formeln der Alaune nicht halbirt werden können. (Chem. N. **30.** 272.)

**J. L. Davies,** Ueber die *Reduction von Metallen durch Zink* aus Lösungen. Nach des Vf's. Beobachtungen werden Nickel, Kobalt und Eisen aus sauren Lösungen durch Zink nicht niedergeschlagen, wohl aber die beiden ersteren aus ammoniakalischen Lösungen u Eisen dann zu einem grossen Theile, wenn in der Lösung irgend ein Ammoniaksalz enthalten ist. (Chem. N. **30.** 292.)

**W. N. Hartley,** Ueber die *Farbe des Kupferchlorides.* Die Krystalle des Kupferchlorides, $\Theta uCl_2, 2H_2\Theta$, welche gewöhnlich als grün beschrieben werden, sind in Wahrheit blassblau, sobald sie hinreichend von Feuchtigkeit befreit sind, was man durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure erreicht. Bei dichroistischer Untersuchung zeigen die Krystalle nach der Hauptaxe ein azurblaues und ein smaragdgrünes Bild. (Chem. N. **30.** 272.)

**G. F. Rodwell,** Ueber die Einwirknng von *Wärme auf Jodsilber*, Vortrag, gehalten in der London Royal Society. Vf. nimmt drei allotropische Modificationen des Jodsilbers an: 1. eine plastische, zähe, röthliche, transparente amorphe Masse über 116° bis zum Schmelzpunkte; 2. eine brüchige, grünlichgraue, undurchsichtige, krystallinische, unterhalb 116°, und 3. geschmolzen und in kaltes Wasser gegossen als amorphe, gelbe undurch-

---

*Zu letzteren gehören u. A. die Krystalle des schwefelsauren Kupferoxyd-Kalis, des Alauns u des neuerdings von Alex. Naumann (C.-Bl. 1875. 17) untersuchten Kupfervitrioles, in welchen schon durch die Trübung und lamelläre Structur häufig Ungleichheiten zu erkennen sind. Bei gleichzeitiger Untersuchung scheinbar ganz klarer Stücke des letzteren Salzes erhält man oft ganz abweichende Resultate. Treten bei längerem Erwärmen oder bei wiederholtem Temperaturwechsel durch Zerspringen der Oberfläche der Krystalle die inneren (zuweilen noch feuchten) Theile an die Oberfläche, so können sich dadurch fortgesetzte Aenderungen der Spannkraft zeigen. Bei den vom Vf benutzten Krystallen ergaben sich, wie aus der Originalarbeit hervorgeht, bei verschiedenen Beobachtungsreihen gut übereinstimmende Resultate, auch blieb die jeder Temperatur entsprechende Spannkraft bei weiterem Erwärmen fast vollständig auf dem constanten Werthe, dem sie sich von vornherein asymptotisch genähert hatte und änderte sich nicht, als beim Zulassen von Luft zum Apparate das Quecksilberniveau in den Röhren stieg und das Dampfvolumen sehr verminderte.

sichtige Masse. Die höchste Dichte erreicht das Jodsilber ungefähr bei 116°, im Augenblicke, wo es von dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht. (Chem. N. **30**. 288; Ber. Chem. Ges. **7** 1794.)

## 4. Organische Chemie.

**C. Schorlemmer**, Ueber Groves' Methode, *organische Verbindungen zu chloriren*. (vgl. C.-Bl. 1874. 564). Bei Anwendung dieser Methode auf Heptylalkohol erhält man nicht reines Heptylchlorid, sondern ein Gemenge von Heptan und primärem und secundärem Heptylchlorid. Auch der Amylalkohol liefert primäres und secundäres Heptylchlorid und ausserdem Diamyläther. Vf. schliesst hieraus, dass sich die alkoholischen Chloride in zwei getrennten Reactionen bilden, ein Theil durch Verbindung der Säure mit dem Olefin im nascirenden Zustande, der andere durch Einwirkung der Säure auf den Alkohol. (Chem. N **30**. 291.)

**T. M. Morgan**, Untersuchungen über die *Paraffine des pensylvanischen Petroleums*. Vf. fand, dass normales Hexan (Siedep. 68—70°) beim Chloriren eine Mischung mehrerer Monochloride giebt, deren Siedepunkt zwischen 120 und 134° liegt. Alkoholisches Kali verwandelt ungefähr zwei Drittheile dieses Gemenges in Olefine vom Siedep. 68—70° und dieses geht durch Behandlung mit kalter Salzsäure theilweise in Chlorid über. Kaliumacetat zersetzt dieses unter Regeneration von Hexan. Der aus diesem erhaltene Alkohol siedet bei 125—129° und riecht stark nach Pfeffermünze. Der Theil der Olefine, welcher von Salzsäure nicht angegriffen wird, giebt einen bei 132—137° siedenden Alkohol, wahrscheinlich Methylbutylcarbinol. — Das aus derselben Quelle stammende normale Heptan (Siedep. 96—99°) giebt bei der gleichen Behandlung zwei Alkohole, deren einer bei 140 bis 141°, der andere bei 155—158° siedet; letzterer ist das von Schorlemmer untersuchte Methylpentylcarbinol. (Chem. N. **30**. 292.)

**C. Schorlemmer** bemerkt zu dieser Mittheilung, dass im *pensylvanischen Petroleum* wahrscheinlich ausser den normalen Heptanen und den bei 90° siedenden Isomeren desselben noch ein dritter isomerer Kohlenwasserstoff enthalten sei. Die mitgetheilten Resultate dürften sich aber auch ohne Annahme eines solchen dritten Isomeren erklären lassen. Vf. gedenkt, um diesen Punkt aufzuklären, Versuche mit einem absolut reinen Paraffin, nämlich mit dem aus Mannit zu gewinnenden normalen Heptan auszuführen; ebenso beabsichtigt er die Derivate des normalen Octans aus Methylhexylcarbinol zu untersuchen. (Chem. N. **30**. 292.)

**A. Renard**, Einwirkung des *elektrolytischen Sauerstoffes auf Alkohol*. Wenn man eine Mischung von 1 Thl. verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und 20 Thln. Alkohol der Elektrolyse unterwirft, so entwickelt sich am negativen Pole eine reichliche Menge Wasserstoff, während am positiven Pole kein Gas auftritt, sondern aller Sauerstoff zur Oxydation des Alkohols verwendet wird. Nachdem auf diese Weise ungefähr 100 C.-C. des obigen Gemisches elektrolysirt waren, was 48 Stdn. lang dauerte, hatte die Flüssigkeit eine schwach gelbliche Färbung angenommen. Beim Destilliren begann das Sieden bei 42 oder 43°; dann stieg der Siedep. bis gegen 80°. Das Destillat liess, mit Chlorcalcium behandelt, eine stark riechende Flüssigkeit aufschwimmen, deren Menge auf Zusatz von Wasser noch zunahm. Diese Flüssigkeit, mit Chlorcalcium übersättigt und der fractionirten Destillation unterworfen gab Ameisensäureäther, gemischt mit Aldehyd, und eine grosse Menge Essigsäureäther. Ausser diesen Producten wurde aber noch Acetal u. ein neuer Körper, *Aethyliden-Monoäthylat*, nachgewiesen. Die letzteren beiden Verbindungen finden sich trotz ihres höheren Siedepunktes (88—90°, resp. 104°) doch unter den ersten Producten der Destillation, weil sie nur in geringer Menge vorhanden waren. Um sie zu isoliren, erhitzt man die zwischen 43 und 60° übergegangene Fraction mit kaustischer Kalilauge in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben, um die Aether zu zersetzen. Die Flüssigkeit bräunt sich stark infolge der Entstehung von Aldehydharz. Man destillirt, übersättigt das Destillat mit Chlorcalcium und rectificirt von Neuem. Das erhaltene Product scheidet nach Zusatz einer kleinen Menge von Wasser und Chlorcalcium ein leichtes aufschwimmendes Oel ab, welches man über kohlens. Kali trocknet. Bei der Destillation liefert es zwei Producte, das eine zwischen 88 und 90° siedend, das andere bei 104° siedend. Jenes ergab bei der Analyse die Formel $C_4H_{10}O_2$; es ist wenig löslich in Wasser und wird aus dieser Lösung durch kohlens. Kali und Chlorcalcium wieder abgeschieden. Durch wässerige Alkalien wird es nicht angegriffen. Mit oxydirenden Körpern, z. B. mit Chromsäure oder elektrolytischem Sauerstoffe behandelt, giebt es Essigsäure, und zwar 1 Mol. des ersteren nahezu 2 Mol. der letzteren. Nach diesem Verhalten lässt sich der neue Körper als Acetal oder Aethylidendiäthylat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\right\}C_2H_4$, betrachten, in welchem $C_2H_5$ durch H vertreten ist, woraus dann die Formel der Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_2H_5O\\HO\end{matrix}\right\}C_2H_4$, das ist die des Aethylidenmonoäthylats, resultiren würde. Der Rückstand von der Destillation des oxydirten Alkohols

enthält Aethylschwefelsäure. Um sich zu überzeugen, ob diese infolge der Oxydation entstanden sei, stellte sich Vf. ein Gemenge von gleichen Theilen 80gradigen Alkohols und 10fach verdünnter Schwefelsäure dar. Nur die Hälfte dieses Gemenges wurde elektrolysirt, wobei man durch Eis abkühlte, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden. Der nicht oxydirte Theil wurde durch kohlensauren Kalk gesättigt, filtrirt und eingedampft, wobei, wie zu erwarten, kein Rückstand hinterblieb, während im Gegentheile der oxydirte Theil einen reichlichen Rückstand von äthylschwefelsaurem Calcium gab, enthaltend 13,9 p. c. Calcium, während die Formel 13,79 p. c. verlangt. Um die Entstehung der Aethylschwefelsäure zu erklären, kann man annehmen, dass der Sauerstoff im Entstehungszustande den typischen Wasserstoff des Alkohols oxydirt und dadurch zunächst das Radical $C_2H_5$ und den Sauerstoff des Alkohols frei macht. Das Radical giebt dann mit der Schwefelsäure Schwefelweinsäure. Hiernach würde diese Reaction, obgleich infolge einer Oxydation eintretend, doch ohne Sauerstoffabsorption verlaufen:

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O) + O = 2C_2H_5 + H_2O + O_2,$$

$$2C_2H_5 + O_2 + 2\left(SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right) = 2\left(SO_2\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\right.\right) + H_2O + O.$$

(C. r. **80**. 105.)

**E. Neison**, Reinigung und Siedepunkt des *Methylhexylcarbinols*. Um diese Verbindung völlig von dem sie begleitenden Keton zu befreien, soll man sie nach dem Vf. längere Zeit mit Kalihydrat digeriren. Der Siedep. ist dann 181°. (Chem. N. **30**. 272.)

**Schorlemmer** bemerkt hierzu, dass seiner Beobachtung zufolge das *Methylhexylcarbinol* über Kalihydrat und metallischem Natrium bei 179,5° siedet, wobei die Quecksilbersäule ganz von Dampf umgeben war und der Luftdruck 756 Mmtr. betrug. Der reine *primäre Heptylalkohol* siedet bei 155,5°. (Chem. N. **30**. 272.)

**T. L. Phipson**, Ueber die Darstellung der *Schwefelweinsäure* und deren Salze. Wenn man Schwefelsäure und Alkohol ohne besondere Vorsichtsmaassregeln mischt, so steigt die Temperatur und es bildet sich eine gewisse Menge von Schwefelweinsäure. Aber sobald hierdurch eine gewisse Menge von Wasser frei geworden ist, wird die weitere Einwirkung verhindert. Vf. giebt an, dass man dennoch ein hinreichend reines Product blos aus Alkohol und Schwefelsäure erhält, wenn man die Mischung 2 oder 3 Tage lang auf 100° erhitzt und mit nicht zu grossen Mengen arbeitet. Er beschreibt hierauf die Darstellung und Eigenschaften des Calcium-, Barium- und Natriumsalzes. (Chem. N. **30**. 221.)

**O. Wallach** und **A. Boehringer**, Methode zur Darstellung *sauerstofffreier Basen*. In Fortsetzung der von Wallach begonnenen Versuche (C.-Bl. 1874. 296) haben die Vff. in analoger Weise, wie jener das Chloroxaläthylin, nun auch das *Chloroxalmethylin* dargestellt u. zwar durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf *Dimethyloxamid*. Die Verbindung hat unverkennbare Aehnlichkeit mit dem Chloroxaläthylin. Es ist eine wasserhelle dicke Flüssigkeit, siedet constant bei 204—205°, hat einen widerlich süsslichen Geruch und unterscheidet sich von jener Base namentlich dadurch, dass es in jedem Verhältnisse mit Wasser mischbar ist. Vf. stellte das salzsaure Salz und die Jodmethylverbindung, $C_4H_5ClN_2$. $OH_3J$, dar. — Schon nach den bis jetzt mitgetheilten Versuchen kann es als bewiesen gelten, dass Basen von der allgemeinen Formel $C_n\,H_{2n-3}ClN_2$ sich in der Oxalsäurereihe beliebig darstellen lassen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1782.)

**E. Grimaux**, Ueber die *Ureide der Brenztraubensäure; Condensirte Ureide*. In seiner letzten Mittheilung (C.-Bl. 1875. 19) hat Vf. über das *Pyvuril**, welches durch Einwirkung von überschüssigem Harnstoff auf Brenztraubensäure (ac. pyruvique) entsteht, berichtet; er hat daselbst ferner die Derivate beschrieben, welche dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure giebt, sowie auch über seine schliessliche Umwandlung in Parabansäure Mittheilungen gegeben. Die vorstehende Notiz gilt namentlich dem Studium der condensirten Ureide, welche sich unter Anwendung verschiedener Verhältnisse von Harnstoff und Brenztraubensäure bilden.

*Dipyruvin-Triureid.* Wenn man gleiche Theile Harnstoff und Brenztraubensäure anwendet und das Gemenge 1—2 Stunden auf 100° erwärmt, so erhält man eine feste harte Masse, welche man in der 250fachen Menge siedenden Wassers löst; diese Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einer Gallerte aus feinen weissen Nadeln, welche so voluminös sind, dass 4 Grm. derselben eine Schale von 1200 Grm. Inhalt erfüllen. Diese Nadeln sind das Dipyruvin-Triureid $C_9H_{12}N_6O_5$, welches nach der Gleichung

$$2C_3H_4O_3 + 3CON_2H_4 = C_9H_{12}N_6O_5 + 4H_2O$$

* In seiner ersten Abhandlung nennt Vf. diesen Körper, unserem früheren Berichte entsprechend, durchweg Pyvuril (nicht Pyruvil) und auch in der vorliegenden führt er diese Bezeichnung mit einer einzigen Ausnahme, durch.

entsteht. Dasselbe Triureid entsteht auch bei der Einwirkung von verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf Pyvuril, wobei sich zugleich Harnstoff bildet:

$$2C_5H_8N_4O_3 = CON_2H_4 + C_9H_{12}N_6O_5.$$

Das Triureid bildet lange baumwollartig aussehende Nadeln, welche sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen, zersetzen; es ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser (mindestens 1 : 250); in Kali, Natron, Ammoniak, Barytwasser und Kalkwasser löst es sich leicht, ohne doch mit diesen Basen Verbindungen einzugehen. Aus seiner ammoniakalischen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten derselben im Vacuum unverändert wieder ab. Säuren, selbst Kohlensäure, schlagen es aus den alkalischen Lösungen als eine aus feinen Nadeln bestehende gallertartige Masse nieder. Beim Kochen der alkalischen Lösungen wird es sogleich zerstört. Wenn man aus der Lösung in Barytwasser den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernt und die Lösung concentrirt, so erhält man Krystalle von Pyvuril. Die Flüssigkeit enthält Harnstoff und brenztraubens. Barium. Die Spaltung des Triureids entspricht demnach der Gleichung

$$C_9H_{12}N_6O_5 + 2H_2O = CON_2H_4 + C_5H_8N_4O_3 + C_3H_4O_3.$$

Das Dipyruvin-Triureid schlägt kein Metallsalz nieder, mit Ausnahme des salpeters. Quecksilbers. Seine kalische Lösung giebt einen weissen Niederschlag mit *salpeters. Silber*. Mit Salpetersäure erhitzt, verhält es sich wie das Pyvuril: Es giebt Harnstoff und Nitropyruvin-Monureid $C_4H_3(NO_2)N_2O_3$:

$$C_9H_{12}N_6O_5 + 2NO_3H = 2C_4H_3(NO_2)N_2O_2 + CON_2H_4 + 2H_2O.$$

Mit überschüssiger Brenztraubensäure gemischt und auf 100° erhitzt verwandelt es sich in einen amorphen in Wasser völlig unlöslichen Körper, welcher ein noch höher condensirtes Ureid ist.

*Tetrapyruvin-Triureid*, $C_{15}H_{14}N_6O_8$. Dieses erhält man, wenn man 2 Thle. Brenztraubensäure auf 1 Thl. Harnstoff bei 100° einwirken lässt. Es entsteht zunächst eine amorphe Masse, welche man durch Waschen mit siedendem Wasser, in dem es fast unlöslich ist, reinigt. Dadurch erhält man es in Form eines weissen Pulvers, welches sich langsam in Alkalien löst, wobei es sich zuerst aufbläht und dann in eine gelatinöse Masse übergeht. Die alkalischen Lösungen gestehen nach hinreichendem Concentriren zu einer transparenten, in Wasser löslichen Gallerte. Die ammoniakalische Lösung, im Wasserbade verdampft, giebt leichte, glänzende, krystallinische Blättchen eines Ammoniaksalzes von der Formel $C_{15}H_{12}N_6O_8(NH_4)_2$. Dasselbe löst sich leicht in Wasser wieder auf. Seine Lösung wird durch Säuren, auch durch Kohlensäure sowie durch Dicarbonate gefällt; der gallertartige Niederschlag hiervon löst sich bei gelinder Wärme in alkalischen Carbonaten. Die Lösung wird gleichfalls durch Kalkwasser, Barytwasser sowie durch die Salze der alkalischen Erden und der Metalle gefällt. Alle diese Niederschläge sind voluminös und gallertartig. Das Tetrapyruvin-Triureid besitzt eine bemerkenswerthe Beständigkeit, es wird weder von Salpetersäure noch von Königswasser angegriffen, selbst in der Siedehitze nicht; auch conc. siedende Schwefelsäure zerstört es nicht. Es scheint nach der Gleichung

$$4C_3H_4O_3 + 3CON_2H_4 = C_{15}H_{14}N_6O_8 + 7H_2O$$

zu entstehen. Ein Körper von gleichen Eigenschaften bildet sich, wenn man das Pyruvil 10 Tage lang auf 170° erhitzt.

*Dipyruvin-Tetraureid*. Bei der Darstellung des Körpers $C_9H_{12}N_6O_5$ erhält man immer einen amorphen, weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher zum Theil die Eigenschaften des Körpers $C_{15}H_{14}N_6O_7$ besitzt, sich von demselben aber dadurch unterscheidet, dass er sich schnell in Alkalien löst, ohne sich aufzublähen und ohne damit gelatinöse Lösungen zu geben. Nach einer Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs scheint dieser Körper das oben genannte Tetraureid $C_{12}H_{16}N_8O$ zu sein, welches nach der Gleichung

$$3C_3H_4O_3 + 4CON_2H_4 = C_{12}H_{16}N_8O_7 + 7H_2O$$

entsteht. Vf. hat diese amorphen Körper nicht weiter untersucht, da es unmöglich war, sich von ihrer Reinheit zu überzeugen.

Bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf Harnstoff erhält man also je nach den relativen Mengen der beiden Körper folgende Verbindungen:

$C_5H_8N_4O_3$, Pyruvin-Diureid (Pyvuril),
$C_9H_{12}N_6O_5$, Dipyruvin-Triureid,
$C_{12}H_{16}N_8O_6$, Dipyruvin-Tetraureid,
$C_{15}H_{14}N_6O_7$, Tetrapyruvin-Triureid.

Nur die beiden ersten sind krystallinisch. Die Derivate, welche sie liefern, sind

$C_4H_4N_2O_2$, Pyruvin-Monureid,
$C_4H_3(NO_2)N_2O_2$, Nitropyruvin-Monoureid,

welche sich durch Brom in Brompikrin und Parabansäure spalten. (C. r. **80**. 53.)

**E. Demarcay**, Ueber *Titansäureäther*. (C. r. **80**. 51.)

**J. Reech**, Ueber die Constitution des *Murexids*. (Chem. N. **30**. 265.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Muentz,** Ueber die *Lebensfunctionen der Pilze.* (C. r. **80.** 178.)

**A. Leclerc,** Ueber die *Keimung der Gerste.* (C. r. **80.** 26.)

**Eug. Peligot,** Ueber die *Mineralbestandtheile,* welche die Zuckerrübe aus dem Boden und dem Dünger aufnimmt. (C. r. **80.** 133.)

**J. E. de Vrij,** Das *amorphe Alkaloid in den Chinarinden.* (Arch. Pharm. [3] **6.** 43.)

**O. Helm,** Ueber *Monas prodigiosa* und den von ihr erzeugten *Farbstoff.* Nachdem Vf. über Verbreitung u. Culturversuche dieser interessanten Kugelbakterie Mittheilung gemacht, schliesst er daran folgende Notizen über das Verhalten des Farbstoffes derselben. Baumwolle und Leinengewebe werden dadurch rosaroth, thierische Faser blutroth gefärbt, durch Wasser liess sich die Farbe nicht wieder auswaschen, dagegen wurde sie allmälig durch Sonnenlicht vollständig ausgebleicht. Wasser löst den Farbstoff nicht auf, mit ihm vermischt stellt er eine trübe rothe Flüssigkeit dar, welche auch trübe durch ein Filter geht. Aether löst ihn ebenfalls nicht vollständig, dagegen ist er leicht in Alkohol löslich. Die Lösung sieht hellblutroth aus mit einem Strich ins Gelbe, sie reagirt neutral. In seinem äusseren Verhalten hat der Farbstoff viel Aehnlichkeit mit dem Anilinroth, wie schon Erdmann nachgewiesen; doch haben sich folgende wesentliche Unterschiede ergeben: Gegen Chlorwasserstoffsäure verhält sich der Bakterienfarbstoff sehr constant; Zusatz eines Tropfens davon verändert die gelbrothe Farbe in rein Rosa, ein vermehrter Zusatz selbst bis zu gleichen Theilen bringt keine Veränderung hervor, auch durch nachfolgende Siedhitze wird die Farbe nur sehr wenig abgeschwächt, während das Anilinroth durch wenige Tropfen Chlorwasserstoffsäure violett, bei vermehrtem Zusatze aber entfärbt wird. Wenige Tropfen Schwefelsäure färben gleichfalls rein rosa, ein stärkerer Zusatz von conc. Säure verändert die Rosafarbe allmälig in's Violette, gleiche Theile der Farbstofflösung und der conc. Säuren zeigen schliesslich eine rein violette Färbung. Salpetersäure bringt gleiche Wirkungen hervor, wie Schwefelsäure, nur tritt bei stark vermehrtem Zusatz eine schmutzig gelbe Farbe hervor. Anilinroth wird schon durch wenige Tropfen Schwefelsäure violett, durch mehrere blau gefärbt, ein stark vermehrter Zusatz verändert das Blau in Schwachgelblich. Durch Salpetersäure wird Anilinroth erst nicht verändert, ein stärkerer Zusatz färbt die Lösung schmutzig violett, endlich schmutzig grün. Schweflige Säure und Essigsäure verändern die gelbrothe Farbe des Bakterienfarbstoffs in rein Rosa; hier sowohl wie auch bei der Rosafärbung durch andere Säuren wird durch Sättigen der Säure mit einem kohlensauren Alkali die ursprüngliche gelbrothe Farbe wiederhergestellt. Kali u. Ammoniaklösung verändern die gelbrothe Farbe schnell in rein Gelb, die auch beim Erwärmen der Lösung bleibt; ein Uebersättigen mit verdünnter Säure bringt leicht die Rosafärbung wieden hervor. Anilinroth durch Zusatz starker Alkalien erst in der Farbe abgeschwächt, dann entfärbt sich die Mischung allmälig vollständig, wird durch Uebersättigen mit einer Säure aber auch wieder hergestellt. Kohlensaure Kalilösung färbt den Bakterienstoff gleichfalls gelb, dagegen bewirkt kohlensaures Ammoniak keine Veränderung. Anilinroth wird durch letzteres Reagens auch nicht verändert, durch kohlensaures Kali allmälig gebleicht. Kalkwasser färbt den Bakterienfarbstoff gelb; eine schwache Chromsäurelösung ebenfalls dunkelgelb. Chlorkalklösung sowie Chlor bleichen die Farbe sogleich. Eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron (Eau de Javelle) bringt gelbe Färbung hervor. Chlorzinn verändert die Farbe Anfangs nicht, später blasst sie aus, während Anilinroth dadurch violett gefärbt wird. Die alkoholische Lösung des Farbstoffs hält sich auch im Lichte lange unverändert, mit Wasser mischt sie sich klar in allen Verhältnissen; bei gelinder Temperatur abgedampft, scheidet sich der Farbstoff ab, sobald der Träger desselben, der Alkohol, verdampft ist; die zurückbleibende vom Farbstoff getrübte Flüssigkeit trocknet bei weiterem Verdampfen in gelinder Wärme zu einem rothen Ueberzuge aus, der sich auf dem Grunde der Abdampfschale fest anlegt. In Alkohol ist dieser Körper wieder leicht löslich, ebenso in Petroleumäther, Steinkohlenbenzin und Schwefelkohlenstoff, dagegen löst er sich nur zum Theil mit gelber Farbe in reiuem Aether und Essigäther. Anilinroth ist dagegen in Petroleumäther, Steinkohlenbenzin und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Wird der blutrothe Verdampfungsrückstand mit conc. Schwefelsäure befeuchtet, so färbt er sich schmutzig violett, wird dazu eine Spur von gelöstem chromsauren Kali gefügt, so tritt sofort eine braune Färbung ein, die allmälig in rein Grün übergeht. Chlorwasserstoffsäure verändert die rothe Farbe des Ueberzuges nicht, während Anilinroth sogleich gelb gefärbt wird. Recht rein erhielt Vf. den beschriebenen Farbstoff, wenn die durch längeres Absetzen geklärte spirituöse Lösung bei mässiger Wärme verdampft und der trockne Rückstand mit Petroleumäther aufgenommen wurde, es bleibt ein brauner schmieriger Rückstand. Die geklärte rothe Lösung wieder verdampft hinterlässt einen schön blutrothen Rückstand, welcher alle vorbeschriebene chemische Reactionen in grösserer Reinheit wiedergiebt; so wurde die spirituöse Lösung desselben durch wenige Tropfen Salpetersäure rein rosa, durch mehrere Tropfen rein violett gefärbt, durch einen stark vermehrten Zusatz trat Entfärbung ein. (Arch. Pharm. [3] **6.** 61.)

**Rabuteau,** Untersuchungen über den *Magensaft.* Des Vfs. Versuche mit Hunden bestätigen von Neuem das Vorhandensein freier Salzsäure im Magensaft; dagegen wurde freie Milchsäure nicht gefunden. (C. r. **80.** 61.)

**F. Schrage,** Erfahrungen beim Einkauf von *Chininpräparaten.* (Arch. Pharm. [3] **6.** 38.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**G. Krause,** Ueber den *Reichardtit,* ein *neues Mineral* von Stassfurt. Vf. hat neue Untersuchungen des bereits von ihm früher (C.-Bl. 1874. 808) erwähnten Minerals, welchem er jetzt den obigen Namen gegeben hat, um dadurch an die Verdienste Reichardt's um die wissenschaftliche Erforschung der Salzwerke zu Stassfurt und Leopoldshall zu erinnern, ausgeführt. Das Mineral ist derb, durchscheinend bis durchsichtig, krystallinisch, von theils körniger, theils blättriger Structur und muscheligem Bruch. Die Analysen haben wiederholt ergeben, dass das Mineral genau die Zusammensetzung des Bittersalzes $MgSO_4 + 7H_2O$ hat. Reichardt selbst bestätigt diese Angaben. (Arch. Pharm. [3] **6.** 41.)

**G. Tissandier,** *Staubkörperchen und Salze im Schnee.* Vf. hat verschiedenen frisch gefallenen Schnee gesammelt und denselben auf die Natur des darin enthaltenen Staubes untersucht. In 1 Lit. Schneewasser wurden nach dem Verdampfen bei 100° folgende Mengen fester Rückstand gefunden:

| | Von einem Hofe in Paris. | Vom Thurme der Notre Dame. | Vom Felde. |
|---|---|---|---|
| Erster Schnee v. 16. Dec. 1874 | 0,212 Grm. | 0,118 Grm. | 0,104 Grm. |
| Schnee vom 21. Dec. | 0,108 „ | 0,056 „ | 0,048 „ |

Die mikroskopische Untersuchung eines Tropfens geschmolzenen Schneewassers ergab das Vorhandensein verschieden gestalteter staubfeiner Trümmer irdischer Gegenstände und salziger Stoffe. Der trockene Rückstand bildete ein unfühlbares Pulver, dessen organische kohlenstoffreiche Substanz leicht verbrannte. Der Aschengehalt des Rückstandes betrug 57—61 p. c. und die Analyse bestätigte die früher vom Vf. über den atmosphärischen Staub erhaltenen Resultate (C.-Bl. 1874. 813). Untersuchungen über die Natur der im Schnee vorhandenen Salze ergaben mit Bestimmtheit das Vorhandensein von salpeters. Ammoniak, Kochsalz und wohl auch Glaubersalz. (C. r. **80.** 58.)

## 7. Analytische Chemie.

**G. C. Wittstein,** *Löslichkeit der kohlensauren Magnesia in borsauren Alkalien.* Ein in Bittersalzlösung durch kohlens. Kali erzeugter Niederschlag löst sich auf Zusatz einer kalt gesättigten Boraxlösung allmälig auf. Doch trübt sich die Lösung beim Erwärmen und wird beim Abkühlen wieder klar. Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass die kohlensaure Magnesia von bors. Alkalien in der Kälte gelöst wird, sich aus dieser Lösung in der Hitze wieder abscheidet und in der Kälte abermals verschwindet. (Arch. Pharm. [3] **6.** 40.)

**J. P. Champion** und **H. Pellet,** Ueber die *Zersetzung der Fehling'schen Flüssigkeit* und die *Bestimmung des Traubenzuckers* bei Gegenwart von Rohrzucker. (C. r. **80.** 181.)

**W. E. Jack,** Ueber die Bestimmung des *Eisens in schwefelkieshaltigen Thoneisensteinen.* (Chem. N. **30.** 221.)

**R. Calmberg,** *Codeïnreaction.* Im Widerspruche mit der Pharmakopöe hat Vf. gefunden, dass zerriebenes Codeïn mit conc. Schwefelsäure eine hellrosarothe Farbe annimmt, welche auf Zusatz eines kleinen Stückchens Eisenchlorid nur sehr langsam in's Bläuliche oder richtiger Violette übergeht. Nimmt man statt festen Eisenchlorids Liq. F. sesquichl., so entsteht eine olivengrüne schmutzige Färbung, die erst nach mehreren Stunden violet erscheint. Nach längerem Stehen setzt sich jedoch in beiden Fällen ein bläulicher Niederschlag ab, während die überstehende Säure, gegen das Licht gehalten, violet bleibt. Bringt man Codeïn in einem Stücke in die in einem Cylinder befindliche Säure, so erfolgt erst nach $^1/_2$ Tage die Lösung, welche schwach hellbraun erscheint. Eine absolut farblose Lösung ist demnach nicht herzustellen. Die mit zerriebenem Codeïn hergestellte hellrothe Lösung nimmt von selbst nach Verlauf mehrerer Tage eine violette Farbe an. Am schnellsten bewerkstelligt man übrigens diese Identitätsreaction, wenn man das in Schwefelsäure gelöste Codeïn etwas erhitzt und dann mittels eines Glasstabes einen Tropfen Liq. F. s. zusetzt. In Bezug auf die vorgeschriebene äusserst geringe Quantität des letzteren braucht man nicht so ängstlich zu sein; dieselbe darf dem Codeïn gleich kommen. Es entsteht nach heftigem kurzen Aufschäumen sofort eine intensiv blaue, fast dem Ultramarin ähnliche Färbung. (Arch. Pharm. [3] **6.** 25.)

**G. C. Wittstein,** Ueber Untersuchung des *Bieres auf fremde Zusätze.* Von denjenigen Substanzen, welche man als Zusätze od. Verfälschungen des Bieres in der Regel anzugeben pflegt: Stärkezucker (oder Stärkesyrup), Glycerin, Aloe, Bitterkleeblätter (resp. das darin befindliche Menyanthin), Enzianwurzel (resp. das Gentipikrin), Quassiaholz (resp. das

Quassiin), Wermuthkraut (resp. das Absinthiin), Herbstzeitlose (Wurzel, Blüthe und Same, resp. das Colchicin), Koloquinte (resp. das Pikrotoxin), Krähenaugen (resp. das Brucin und Strychnin), Pikrinsäure, kommen als entschieden giftig wirkend nur die letzten vier in Betracht, wenngleich der Zusatz der ersteren keineswegs als ein unbedenklicher bezeichnet werden darf. Zur Nachweisung derselben schlägt Vf. folgenden mehrfach erprobten Gang ein. 1 Lit. des verdächtigen Bieres verdunstet man in mässiger Wärme bis zur Consistenz eines dicken Syrups, giesst diesen in einen tarirten, sein zehnfaches Volum fassenden Glascylinder, wiegt das fünffache Gewicht Weingeist von 93—95 p. c. hinzu, und lässt unter öfterm Umarbeiten mittels eines dicken Glasstabes 24 Stunden lang einwirken. Hierdurch wird fast alles für den vorliegenden Zweck Werthlose (Gummi, Dextrin, Sulphate, Phosphate, Chlorate) zurückgehalten, und ein verhältnissmässig nur sehr kleiner Antheil, worin sich aber alles möglicherweise zu Beanstandende vereinigt befindet, in Lösung gehalten. Nach erfolgter Klärung giesst man die geistige Flüssigkeit ab, unterwirft den teigigen Rückstand noch einmal derselben Behandlung mit neuem Weingeist, vermischt beide Auszüge, filtrirt nöthigenfalls und verjagt daraus den Weingeist in mässiger Wärme. a) Von dem dabei verbliebenen syrupartigen Verdunstungsrückstande verdünnt man einen kleinen Theil mit der dreifachen Menge Wasser und legt in diese Flüssigkeit einen Streifen weisses Wollenzeug. Nach einer Stunde nimmt man denselben heraus und wäscht ihn wiederholt mit Wasser ab. Sieht er nun wieder ebenso weiss aus wie vor dieser Behandlung (ein etwa verbliebener Stich in's Graue bleibt unbeachtet), so ist dadurch die Abwesenheit der *Pikrinsäure* erwiesen, denn bei deren Gegenwart hätte die Wolle eine gelbe, nicht wieder wegzuwaschende Farbe angenommen. b) Der übrige (grössere) Theil des Syrups wird mit dem sechsfachen Gewichte reinen farblosen Benzins (von 80° C. Siedepunkt) eine Zeit lang geschüttelt, dieses abgegossen, die Operation mit neuem Benzin noch einmal wiederholt und beide Benzine, von denen das erste dadurch nur etwas gelblich geworden sein, das zweite aber an seiner Farblosigkeit kaum etwas eingebüsst haben wird, in gelinder Wärme verdunstet. Der dabei hinterbliebene blass gelbliche Firniss kann möglicherweise Brucin, Strychnin, oder Colocynthin enthalten. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, nimmt man von dem Firnisse 3 Proben, thut dieselben in Porcellanschälchen, betupft die erste mit Salpetersäure von 1,33 bis 1,40 spec. Gew., die zweite mit conc. Schwefelsäure, und die dritte, nachdem ein paar Körnchen rothes chroms. Kali zugesetzt sind, ebenfalls mit conc. Schwefelsäure. Eine durch die Salpetersäure hervorgerufene rothe Farbe deutet sicher auf *Brucin*, eine dadurch entstandene violette Farbe auf *Colchicin*, eine durch Schwefelsäure allein hervorgerufene rothe Farbe auf *Colocynthin*, und eine durch diese Säure und chroms. Kali erzeugte purpurviolette Farbe auf *Strychnin*. Ist die eine oder andere dieser Färbungen eingetreten, so besitzt der Firniss auch einen äusserst bitteren Geschmack. Sind die Färbungen ausgeblieben, also keiner der genannten fremden Bitterstoffe zugegen, so wird man den Firniss demungeachtet bitter schmeckend finden, dies ist dann aber ein ganz anderes Bitter und erinnert deutlich an das wohlbekannte Hopfenbitter. c) Den mit Benzin behandelten Syrup befreit man durch gelindes Erwärmen von dem kleinen Reste noch anhängenden Benzins, und schüttelt ihn hierauf ebenso zweimal mit reinem farblosen Amylalkohol (von 132° C. Siedepunkt) aus. Die zuerst angewandte Portion Amylalkohol nimmt dadurch eine mehr oder weniger wein- bis goldgelbe Farbe an. Er würde etwa vorhandenes Pikrotoxin oder Aloë aufgenommen und dadurch einen stark bitteren Geschmack angenommen haben; ist keiner dieser beiden Bitterstoffe zugegen, so schmeckt der Amylalkohol auch nicht bitter, weil weder das Hopfenbitter noch die übrigen vier Bitterstoffe (Absinthiin, Gentipikrin, Menyanthin und Quassiin) in den Amylalkohol übergehen. Zur Unterscheidung des Pikrotoxins von der Aloë giesst man einen Theil der zuerst erhaltenen Amylalkohol-Ausschüttelung auf eine Glasplatte und lässt von der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Kommen dabei feine weisse krystallinische Ausscheidungen zum Vorschein, so ist *Pikrotoxin* zugegen; im verneinenden Falle hätte man *Aloë* vor sich, die aber dann auch an dem ihr stets hartnäckig anhaftenden eigenthümlichen safranartigen Geruche erkannt werden kann. d) Den mit Benzin und mit Amylalkohol behandelten Syrup befreit man von dem kleinen Reste anhängenden Amylalkohols vermittels Aufsaugens durch Fliesspapier (Verdunsten in der Wärme würde wegen des hohen Siedepunktes des Amylalkohols unpraktisch sein), und schüttelt ihn hierauf mit wasserfreiem Aether aus. Dieses nimmt das noch vorhandene Hopfenbitter und das *Absinthiin* auf; in dem Verdunstungsrückstande lässt sich das letztere leicht an dem es begleitenden Wermutharoma erkennen. Das Absinthiin selbst ist dadurch charaktericirt, dass es mit conc. Schwefelsäure eine rothgelbe, schnell in's Indigoblau übergehende Solution giebt. e) Der mit Aether behandelte Syrup ist noch auf Gentipikrin, Menyanthin und Quassiin zu prüfen. Da er nunmehr frei von Hopfenbitter ist, so deutet ein entschieden bitterer Geschmack desselben bestimmt auf einen jener drei Bitterstoffe. Zur Unterscheidung derselben löst man den Syrup, nachdem der anhängende Aether verjagt ist, in Wasser, filtrirt nöthigenfalls, setzt zu einem Theile der Lösung stark ammoniakalische Silberlösung und erhitzt. Bleibt Alles klar, so ist *Quassiin* zugegen; entsteht ein Silberspiegel, so rührt diese Erscheinung entweder von Gentipikrin oder von Menyanthin her.

Einen andern Theil der Lösung trocknet man in einer Porcellanschale ein u. setzt zu einer Probe davon conc. Schwefelsäure; entsteht keine Farbenveränderung, aber beim Erwärmen eine carminrothe Farbe, so ist *Gentipikrin*, entsteht hingegen gleich eine gelbbraune, nach und nach violet werdende Farbe, so ist *Menyanthin* zugegen. (Arch. Pharm. [3] **6**. 25.)

## 8. Technische Chemie.

**M. Paulet**, Ueber die *Zersetzung und Conservirung der Hölzer*. (C. r. **80**. 23.)

**H. Hartmann**, *Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika*. II. Das Eisenhüttenwesen im J. 1873 und während der ersten Hälfte des Jahres 1874. (B.- und H.-Ztg. **34**. 30.)

**Riley** und **Henley**, Neue *Puddelöfen*. Das Eigenthümliche dieses Ofens besteht in einer in horizontaler Ebene sich drehenden Pfanne als Herd. Dieselbe ruht auf einer verticalen eisernen Axe und wird mittels gezahnter Räder durch eine kleine Maschine gedreht. Die Anzahl der Drehungen steht unter directer Controle des Puddlers. Die dazu nöthigen Werkzeuge sind denen sehr ähnlich, welche bei den gewöhnlichen Puddelöfen gebraucht werden, aber der sogen. Rührhaken hat einen hervorragenden Haken, welcher dazu dient, auf der Innenseite des sogen. Rührloches zu ruhen, um einen Halt gegen die sich umwälzende Masse des geschmolzenen Eisens in der Pfanne zu bilden. Das andere Hauptwerkzeug wird Pflug genannt, weil es in der Form mit einer Pflugschar Aehnlichkeit hat, und das Metall veranlasst sich umzuwenden, wenn es aufgebrochen wird, und sich dann doch wieder von dem Werkzeuge abzulösen. Dasselbe hat ebenfalls einen Haken aus dem vorhin erwähnten Grunde. Nachdem der Ofen einen dünnen Ueberzug von Hammerschlag unmittelbar nach dem Anwärmen erhalten hat, wird derselbe in langsam rotirende Bewegung versetzt und der Puddler wirft die Roheisenstücke beim regelmässigen Umgange ein, so dass sie überall gleichmässig auf dem Boden der Pfanne vertheilt werden. Der Schmelzprocess geht dann wie gewöhnlich von Statten, aber die sich drehende Pfanne zieht die Flamme nach sich, und diese giebt dadurch eine weit intensivere Hitze durch den ganzen Ofen und lässt daher das Schmelzen schneller zu Ende kommen. Bevor das Schmelzen vollendet, bricht der Arbeiter mit Sorgsamkeit die noch nicht vollkommen geschmolzenen Roheisenstücke auf und mischt sie mit dem Geschmolzenen, so dass in wenig Minuten das Ganze in besten flüssigen Zustand versetzt wird und die flüssige Masse mit der kreisenden Pfanne sich bewegt; da sie aber ihrer Zähigkeit wegen einen langsameren Lauf wie der Boden des Ofens annimmt, so bilden sich immer frische Oberflächen, die von der Flamme beständig berührt werden. Wenn nun Alles geschmolzen, nimmt der Puddler den Rührer zur Hand und macht ihn in der Thürplatte des Ofens fest, arbeitet nun damit in dem flüssigen Metalle, dasselbe von dem Umfange nach dem Centrum der Pfanne und umgekehrt wendend; somit wird das Metall durch das Ende des Werkzeuges mit sehr geringer Berührung aufgestört, gewendet und in entgegengesetzte Richtung gebracht, auch vom Boden bei seiner Bewegung aufgescharrt. Es ist dabei von keiner anstrengenden und erschöpfenden Arbeit, wie sie der Puddler bei dem gewöhnlichen Processe zu leisten hat, die Rede. Wenn das Metall zu frischen anfängt, entfernt er den Rührhaken und befestigt statt dessen den Pflug an der vorhin bezeichneten Stelle, welchen er nun auf dem Boden gegen den Strom wirken lässt, wodurch das festgewordene Metall wie eine kleine Cascade über das Werkzeug hinwegrollt. Wenn das Metall fertig bearbeitet ist, dann hebt das Luppenmachen an. Die sich drehende Pfanne wird angehalten, das Eisen nahe an der Thür in einen Ball verwandelt, der Ofen um $^1/_6$ gedreht, ein anderer Ball auch hier gemacht und so fort, bis das Eisen sämmtlich zu Bällen aufgearbeitet ist. Da ist überall keine grosse Kraft anzuwenden und nichts aus den vier Ecken mit Gewalt zusammen zu holen, wie bei dem gewöhnlichen Processe, sondern die Arbeit wird durch den Ofen zur Hand gebracht. Das Ausheben des Balles wird auf demselben Wege durch den Ofen erleichtert. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **34**. 32.)

# Ueber die behutsame Oxydation der Kohlenwasserstoffe,

von

BERTHELOT.

Die Constitution organischer Körper, d. h. das System einfacherer Verbindungen, aus denen jene entstehen und die aus ihnen wieder hergestellt werden können, lässt sich nur mit Hülfe sehr behutsamer Reactionen bei möglichst niedriger Temperatur und mittels der am wenigsten heftigen Reagentien feststellen. Die reine Chromsäure z. B. muss in dieser Hinsicht dem mit Schwefelsäure versetzten Kaliumdichromate vorgezogen werden, obgleich letzteres Reagens von den meisten Chemikern zur Bestimmung der Constitution von Kohlenwasserstoffen benutzt wird und schlechtweg auch häufig als Chromsäure bezeichnet wird. In der That giebt die Chromsäure Producte, welche dem oxydirten Körper näher stehen, besonders wenn man sie in der Kälte und in verdünntem Zustande einwirken lässt; unter diesen Umständen giebt sie nämlich nur den fünften Theil ihres Sauerstoffes ab, indem sie sich zu chroms. Chromoxyd reducirt, während sie in der Schwefelsäuremischung die Hälfte ihres Sauerstoffes verliert und zu Chromalaun wird. Vf. hat sich dieses Reagens schon bei der Umwandlung des Camphens in Campher, des Aethylens in Aldehyd und Essigsäure, des Acetylens in Essigsäure, des Allylens in Allylenoxyd und Propionsäure, des Propylens in Aceton und Propionsäure etc. bedient. Er hat jetzt seine Versuche noch auf das von dem Gährungsamylalkohol abgeleitete Amylen, sowie auf den Amylenwasserstoff gleichen Ursprunges gelenkt.

*Reiner Amylenwasserstoff*, $C_{10}H_{12}$, wurde in Wasser (1 C.-C. auf 2 Lit. Wasser) gelöst und unter den früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln oxydirt. Dabei entstand Valeriansäure: $C_{10}H_{12} + O_6 = C_{10}H_{10}O_4 + H_2O_2$, eine Reaction, welche nach allem Bisherigen vorauszusehen war.

*Amylen*, $C_{10}H_{10}$, aus der Fabrik von BILLAUDOT, sehr rein, bei 40° siedend u. namentlich keine Spur von Amylenwasserstoff enthaltend, wurde im flüssigen Zustande zuvörderst bei 25—30° mit mässig verdünnter reiner Chromsäure mehrere Wochen unter häufigem Schütteln in Berührung gelassen. Hierauf wurde destillirt und die flüchtigen Säuren an Baryt gebunden. Dieselben bestanden hauptsächlich aus Essigsäure und einer sehr geringen Menge höherer Säuren der Fettreihe, so dass letztere nicht isolirt werden konnten. Der Versuch wurde darauf in weniger behutsamer Weise wiederholt, d. h. mit einer wässerigen Lösung von Amylen. Ein Liter Wasser löst ungefähr 1.5 C.-C. Amylen. Zu dieser Lösung wurde $^1/_2$ Liter Wasser, welches 5 Grm. reine krystallisirte Chromsäure und ausserdem 1 Grm. Dichromat enthielt (um Spuren fremder Säuren zu sättigen) hinzugefügt. Von diesem Gemenge stellte Vf. etwa 50 Liter her und überliess es bei 15—20° im Dunkeln 5 Monate lang sich selbst. Darauf wurde mit Vorsicht destillirt. Die Umwandlung des Amylens war eine vollständige. Das Destillat enthielt Kohlensäure, flüchtige Fettsäuren und eine sehr wahrnehmbare Menge neutraler flüchtiger Verbindungen von durchdringendem und aromatischem Geruche. Die letzteren gehörten der Familie der Aldehyde oder vielmehr der Acetone an. Eine kleine Menge geht durch vorsichtige Destillation bei 56 oder 78° über, welche Siedep. Acetonen von der Formel $C_{10}H_{10}O_2$ entsprechen würden. Der grösste Theil aber blieb in den enormen Mengen des angewendeten Wassers gelöst und konnte leider nicht näher untersucht werden. Vf. hat sich daher ausschliesslich auf die flüchtigen Säuren beschränkt. Die Destillate wurden mit Baryt gesättigt und dann concentrirt. Die erhaltenen Barytsalze zeigten eine Zusammensetzung, welche zwischen dem Butyrate und dem Propionate die Mitte hielt. Auch Valerianat war durch den Geruch u. durch andere Anzeichen zu unterscheiden. Es lag hiernach ein Gemenge vor. Durch fractionirte Sättigung und

Analyse der auf diese Weise gewonnenen Barytsalze gelangte Vf. dahin, Folgendes festzustellen. 100 Thle. der gemengten Säuren enthielten 36 Thle. Valeriansäure, 16 Thle. Buttersäure, 17 Thle. Propionsäure, 28 Thle. Essigsäure u. 3 Thle. Ameisensäure. Die Menge der Valeriansäure ist zwar sehr beträchtlich, allein doch immer noch zu gering wegen eines Verlustes, der während des Abdampfens des Barytsalzes eintrat. Auf Grund einer Berechnung der Analyse des rohen Productes, welches bei der ersten Destillation erhalten wurde, müsste die Valeriansäure etwa 50 p. c. betragen.

*Reciproke Verdrängung der flüchtigen Fettsäuren.* Bei Gelegenheit dieser Analysen hat Vf. beobachtet, dass die Propionsäure durch alle übrigen der oben genannten Säuren verdrängt wird. Darauf folgt die Buttersäure, dann die Valeriansäure, welche jene beiden verdrängt, aber ihrerseits durch Essigsäure verdrängt wird und letztere endlich weicht der Ameisensäure. Diese Resultate stimmen mit den von Liebig erhaltenen Resultaten überein; allein wie schon Duclaux in neuerer Zeit beobachtet hat, können sie nur als approximativ angesehen werden, da immer eine Theilung der Base unter die verschiedenen Säuren statthat. Vf. hat dies bestätigt u. schreibt es der Zersetzung zu, welche jedes der genannten Salze für sich unter dem Einflusse des Wassers während der Destillation erleidet.

Die Deplacirung der Essigsäure durch Ameisensäure erklärt sich sehr einfach durch thermische Betrachtungen, da die Bildungswärme der festen ameisensauren Salze grösser ist, als die der essigsauren Salze. Das ameisensaure Kalium z. B. entwickelt bei seiner Entstehung aus der freien Säure und der festen Base + 25,6, das essigsaure Kalium nur + 21,8; das ameisensaure Barium + 18,6 und das essigs. Barium + 15,2 etc. Wenn man überdies erwägt, dass die Zersetzung der erdalkalischen und metallischen Formiate durch Wasser während der Abdampfung geringer ist als die der entsprechenden Acetate, so erklärt es sich sehr einfach, warum die Essigsäure durch Ameisensäure verdrängt wird. — Die Deplacirung der drei anderen Säuren, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure durch die Essigsäure und Ameisensäure erklärt sich wahrscheinlich ebenfalls durch die Thatsache einer höheren Bildungswärme. Wenigstens steht das, was Vf. über das feste Kaliumtrimethylacetat beobachtet hat, im Einklange; dieses Salz entwickelt bei seiner Bildung + 19,8.

Die Bildung der Valeriansäure durch Oxydation des Amylens als Hauptproduct ist im höchsten Grade beachtenswerth. Truchot giebt schon die Entstehung der Essigsäure und der Propionsäure und einer geringen Menge von Buttersäure an; Chapman die der Essigsäure etc., während die Abwesenheit der Valeriansäure bisher immer als charakteristisch für die besondere Constitution des Amylens angesehen wurde. Man sieht, dass dieses negative Resultat bei behutsamer Oxydation sich in ein positives verwandelt. Aehnliches wurde ja auch beim Acetylen beobachtet, welches bei Oxydation mit conc. Chromsäure hauptsächlich Ameisensäure, dagegen bei behutsamer Oxydation nur Essigsäure liefert. Diese Verschiedenheit der Resultate lässt sich auf zweierlei Weise erklären: entweder bildet das Amylen in allen Fällen zuerst Valeriansäure, aber unter dem Einflusse sehr energischer Reagentien oxydirt sich diese Säure sogleich weiter und giebt niedrigere Homologe; oder, was wahrscheinlicher ist, der grössere Theil der homologen Säuren (die Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure) entsteht durch directe Oxydation und zwar entweder des Amylens selbst, welches bei der Reaction in zwei moleculare Gruppen gespalten wird, oder gewisser Acetone, $C_{10}H_{10}O_2$, welche sich zuerst gleichzeitig mit der Valerians. bilden und von denen ein Theil noch nach Beendigung der Reaction aufzufinden ist. Mit anderen Worten, 1 Mol. Amylen bietet verschiedene Angriffspunkte dar u. liefert durch directe Oxydation mehrere Systeme verschiedener Producte, deren jedes nach einer besonderen Gleichung entsteht, aber von denen keines die Constitution des Kohlenwasserstoffes ausschliesslich charakterisirt. Um dies durch Formeln darzu-

thun, geht Vf. zunächst von der Formel des Propylens aus, welche einfacher ist und dessen Oxydationsproducte er früher studirt hat.

Das Propylen, $C_6H_6$, entsteht durch Association dreier Moleküle Formen (Methan) $C_2H_4 = F$, welche unter Wasserstoffverlust sich vereinigt haben. Um jede Controverse über die Stellung der in dem Moleküle gebliebenen Atome zu vermeiden, beschränkt sich Vf. darauf, das Propylen durch seine Entstehungsgleichung $F + F + F - 3H_2$ oder abgekürzt durch FFF zu bezeichnen, ein Symbol, welches für die folgenden Entwickelungen genügt. Oxydirt man diesen complexen Kohlenwasserstoff, indem man 2 Aeq. Sauerstoff $O_2$ darauf fixirt und nimmt man an, dass die Oxydation sich immer nur auf eines der Formenmoleküle erstreckt, so sind für das Oxydationsproduct $C_6H_6O_2$ drei Formeln möglich:

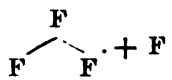
Wenn man annimmt, dass die drei Formenmoleküle dieselbe Rolle spielen, so werden zwei dieser Körper identisch sein, nämlich die, welche durch Oxydation eines der äusseren Formenmoleküle entstehen; sie constituiren den normalen Propylaldehyd oder das Propylal, derivirend von 1 Mol. Formen, welches vorher nur mit 1 Mol. eines anderen Kohlenwasserstoffes verbunden war. Aber die Verbindung, welche durch Oxydation des centralen Moleküls entsteht, welches vorher mit 2 Mol. Kohlenwasserstoff verbunden war, ist davon verschieden, nämlich das Aceton. Das Propylal und das Aceton werden daher zu gleicher Zeit entstehen und zwar in wechselnden Mengen, denn es kommt auf die relative Geschwindigkeit einer jeder dieser Einwirkungen an. Indess sind diese Körper, sobald sie entstanden, mit dem oxydirenden Agens, durch welches sie entstanden, in Berührung, und letzteres strebt, sie zugleich mit dem noch überschüssigen Propylen anzugreifen. Der Propylaldehyd, sehr leicht oxydirbar, verschwindet, indem er sich in Propionsäure verwandelt, welche einer weiteren Oxydation widersteht. Das Aceton dagegen, viel beständiger als das Propylal, d. h. viel langsamer oxydirbar, wird fast ganz bestehen bleiben und nur ein wenig Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure liefern. Die behutsame Oxydation des Propylals wird also als Hauptproduct immer Propionsäure und Aceton geben und daneben etwas Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure, und gerade dies wird ja auch durch den Versuch bestätigt.

Dies ist nach des Vfs. Ansicht die Theorie dieser multiplen Oxydationen. Sie stützt sich einzig und allein auf die Entstehungsgleichungen und ist demnach frei von all den Einwürfen, welche man gegen eine jede Formel machen kann, die sich auf besondere Bindungsverhältnisse zwischen dem Wasserstoffe und den einzelnen Kohlenstoffatomen der Verbindung stützt. Geht man z. B. von der Formel des Propylens, $CH_3—CH—CH_2$, aus, welche von den meisten Anhängern der atomistischen Theorie angenommen ist, wegen der analytischen Relation zwischen dem Aceton u. dem Chlorpropylen, so würde die Propionsäure nach derselben Ansicht $CH_3—CH_2—CO(HO)$ sein und ihre Bildung aus Propylen durch Fixation von $O_2$ wäre unmöglich, wenn man nicht annimmt, dass 1 Atom Wasserstoff des dritten Formenrestes auswandere, um in den zweiten Rest einzutreten. Vf. hat auch schon die Umwandlung des Propylens in Malonsäure durch übermangans. Kali beobachtet, welche auf die gleiche Schwierigkeit stösst: $CO(HO)—CH_2—CO(HO)$. Ebenso schwierig sind die directen Oxydationen des Aethylens, $CH_2—CH_2$, durch welche nach den Beobachtungen des Vfs. Aldehyd und Essigsäure entsteht durch einfache Fixation von O und $O_2$, nämlich: Aldehyd, $CH_3—CHO$, und Essigsäure, $CH_3—CO(HO)$.

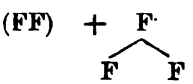
Ueberhaupt scheinen dem Vf. diese Atomwanderungen bei so behutsamen Reactionen, wenn man die Constitution der Körper aus weit heftigeren Reactionen ab-

leitet, Fiction zu sein. Sie beweisen weit mehr die Incorrectheit der Theorie, als dass sie einem wirklichen Vorgange bei der Metamorphose der Kohlenwasserstoffe entsprächen. Eine eingehende Discussion würde selbst die Prätention, durch Formeln die Art der Verbindung und die relative Stellung der Atome auszudrücken, in einem zweifelhaften Lichte erscheinen lassen.

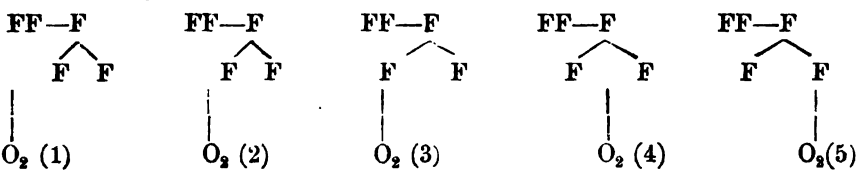
Kommen wir indess zu den Reactionen des Amylens zurück. Dieser Kohlenwasserstoff ist complicirter als das Propylen und demnach ist die Theorie seiner Oxydation auch schwieriger zu präcisiren. Indessen spricht Vf. folgende Ansicht aus: Das Amylen derivirt von dem Gährungsamylalkohol, welcher kein normaler Alkohol ist, sondern ein Homologes oder ein Formenderivat des Isobutylalkohols (Gährungsbutylalkohol), welch letzterer selbst ein Isopropylderivat ist. Mit anderen Worten, ein Molekül Formen hat zunächst zwei andere Molekülе Formen um sich gruppirt, um eine Isopropylgruppe zu constituiren, welche darauf mit noch einem Moleküle Formen in Verbindung getreten ist, um Isobutylalkohol zu bilden; man kann dies durch das abgekürzte



ausdrücken. Da der gewöhnliche Amylalkohol homolog mit dem letztgenannten Alkohol ist, so derivirt derselbe und folglich auch das entsprechende Amylen von 5 Mol. Formen, welche zu 2 und 3 miteinander verbunden sind:



Oxydirt man nun ein solches Molekül, indem man auf dasselbe 1 Atom, d. h. 2 Aeq. Sauerstoff, $O_2$, fixirt, so sind mehrere Reactionen möglich, je nach dem Formenmoleküle, welches angegriffen wird:



Einer dieser Körper, welcher auf Kosten des äussersten Moleküls entstanden ist, ist ein wahrer Aldehyd (1): er kann sich unmittelbar höher oxydiren unter Bildung einer entsprechenden Valeriansäure, $C_{10}H_{10}O_4$, welche verschieden von der Valeriansäure ist, die sich von dem normalen Propylalkohol ableitet. Drei andere Producte, welche durch Oxydation intermediärer Formenmoleküle entstehen, sind isomere Acetone und oxydirbarer als das gewöhnliche Aceton. Durch eine weitergehende Oxydation kann eins derselben (2) Isobuttersäure, $C_8H_8O_4$, und Ameisensäure (oder Kohlensäure) liefern; zwei andere (3 und 5), welche identisch sind, geben gewöhnliche Buttersäure und Ameisensäure (oder Kohlensäure). Das letzte Product endlich (4) scheint nicht so beschaffen zu sein, dass aus ihm ein einheitliches Aceton entstehen könnte; eine weitergehende Oxydation wird vielmehr entweder gewöhnliches Aceton, $C_6H_6O_2$, und Essigsäure, oder Essigsäure, $C_4H_4O_4$, u. Propionsäure, $C_6H_6O_4$, liefern. Jede dieser Säuren wird einer noch weitergehenden langsamen Oxydation fähig sein, wodurch dann die Menge der niedrigeren Säuren vermehrt wird. Jedes der erwähnten Acetone wird auch fähig sein, durch Oxydation anderer homologe Acetone zu liefern etc.

Man sieht, dass diese Theorie Rechenschaft von den Versuchsresultaten des Vfs.

giebt. Die Complicirtheit der Resultate ist eine nothwendige Folge der Constitution des Kohlenwasserstoffes, da dieser aus mehreren einfachen Molekülen entstanden ist, von denen jedes für sich angreifbar ist. Die Reactionsproducte weichen übrigens in der relativen Menge von einander ab, was sich durch die ungleiche Geschwindigkeit ihrer Entstehung erklärt. (C. r. 79. 1435.)

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber eine neue Art giftiger Kleiderstoffe,** von W. Gintl. Es ist bekannt, dass die Industrie nie besonders ängstlich in der Wahl der Mittel war, deren sie zur Erreichung eines bestimmten Zweckes sich bedienen zu müssen glaubte. Zumal die Farbenindustrie hat seit jeher wenig darum gefragt, ob diese oder jene Farbe, die sie zur Schaffung einer neuen Nüance, eines neuen in die Mode gebrachten Musters u. dgl. nöthig hatte, auch ohne Nachtheil für den Consumenten des neuen Modeartikels angewendet werden könne, ob diese od. jene Beize in Bezug auf die Beachtung sanitärer Interessen nicht bedenklich sei etc. Wer erinnert sich z. B. nicht daran, wie es der weitgehendsten Strenge der Behörden bedurfte, um die Herstellung und den Veftrieb von mit Schweinfurtergrün oder ähnlichen arsenhaltigen Farben bedruckten Stoffen, damit gefärbten Papieren, ja selbst damit gefärbten Zuckerwaaren nur einigermaassen zu beschränken, oder wie es erst nach wiederholten Warnungen u. öffentlichen Rügen möglich war, die mit Corallin gefärbten Gewebe zu verdrängen. Freilich wird man, will man nicht allzustrenge richten, zugeben müssen, dass es dem Industriellen nicht selten schwer wird, der Anwendung dieser oder jener Neuerung auf seinem Gebiete, die er, um sich concurrenzfähig zu erhalten, einzuführen gezwungen ist, zu entrathen, und wo nur ein Weg zum Ziele führt, wird er, wenn er nicht zurückbleiben will, diesen Weg einschlagen müssen. Aber ein Anderes ist es, wenn ein solcher Zwang nicht vorliegt und wenn es lediglich Gewinnsucht und unlautere Speculation ist, die ihn bestimmen, ohne Rücksicht auf das Wohl seiner Consumenten, das endlich mit dem allgemeinen Wohle gleichbedeutend sein kann, diesen oder jenen Weg, dies oder jenes Mittel, dessen Anwendung höchst gefährlich werden kann, zu wählen, einzig aus dem Grunde, weil es sich billiger stellt, als ein anderes unschädliches, u. also ein besseres Geschäft zu machen ist.

Leider sind Vorkommnisse dieser Art nicht selten, und zumal die jüngste Zeit, welche für die Kreise der Textilindustrie nicht sonderlich günstig war, hat manche Neuerung mit sich gebracht, die vom humanitären Standpunkte aus nicht als vorwurfsfrei bezeichnet werden kann. Eine solche in ihrer Art geradezu unverantwortliche und einer öffentlichen Brandmarkung würdige Neuerung ist die Anwendung der *arsenigsauren Salze als Mittel zur Fixirung von Farbstoffen* auf der Faser.

Bekanntlich bedürfen viele Farbstoffe eines bindenden Mediums, das ihr Festhalten auf der Zeugfaser, zumal der Baumwollfaser vermittelt. Abgesehen von Körperfarben, welche nur durch solche Bindemittel auf die Faser fixirt werden u. also nur so eine mehr weniger echte Färbung oder einen echten Druck zu liefern vermögen, müssen auch viele lösliche Farbstoffe auf solche Weise an die Zeugfaser, u. z. insbesondere die Baumwollfaser, gebunden werden, sollen sie nicht vollkommen unechte Färbungen liefern. Hierher zählen insbesondere viele der neueren Theerfarben, die wegen ihrer meist hochgradig feurigen und brillanten Nüancen bekanntlich in der Gegenwart häufig zur Verwendung kommen. Ausser den für solche Zwecke von Alters her üblichen Beizmitteln hat man in der neueren Zeit namentlich in dem Albumin, dem Casein und verwandten Substanzen vorzügliche Fixirungsmittel für dergleichen Zwecke erkannt, und insbesondere hat das Albumin bekanntlich eine hervorragende Bedeutung für die Zeugdruckerei gewonnen. Aber das Albumin ist ein kostbares Material, und mit der Erhöhung des Bedarfes hat auch sein Handelspreis zu Zeiten eine enorme Höhe erreicht. So kostet zur Zeit das Albumin per Kilo $3^1/_2$ bis 4 fl. ö. W., ein Preis, welcher selbstverständlich nicht ohne Einfluss auf den Preis der damit fabricirten Waare bleiben kann; da helfe was helfen kann! So kommt es, dass gewisse Fabrikanten, welche um jeden Preis ein Geschäft machen wollen, die bekannte Thatsache, dass auch arsenigsaure Thonerde in ähnlicher Weise fixirend wirken kann, wie Albumin, vor dem sie den Vortheil der erheblicheren Billigkeit voraus hat, zu ihrem Nutzen auszubeuten beginnen und mit Glycerinarsenik und essigsaurer Thonerde das kostspielige Albumin ersetzen. Insbesondere sind es elsässer und englische Firmen, welche diese Praxis ins Leben gerufen haben und in geradezu gewissenloser Weise Cottone in Verkehr setzen, welche pro Elle 15—25 Gran arseniger Säure in Gestalt von arsenigsaurer Thonerde enthalten, d. i. in einer Form, welche schädlicher u. giftiger ist als jene in den so viel verlästerten grünen Arsenikfarben. Von solchen neuen Modeartikeln kommen seit kurzer Zeit auch in Oesterreich, und speciell in Prag, namentlich Cottone und Batiste vor, welche in neuvioletter Grundfarbe weisse Muster, u. z. weisse Punkte, Ringe, Sternchen oder Blümchen zeigen, dann aber auch Cottone, welche mit braungelben und rothbraunen Mustern bedruckt sind, also Nüancen zeigen, welche bisher nie als in irgend welcher Weise verdächtig erschienen und von dem Uneingeweihten ohne jegliche Ahnung der Gefahr gekauft werden, die das Tragen solcher Kleiderstoffe in sich schliesst. Dass diese Gefahr in

der That keine geringe ist, erhellt, abgesehen davon, dass es sich um einen relativ so hohen Arsengehalt handelt, insbesondere daraus, dass diese Stoffe, wie schon erwähnt, die giftige Verbindung in einer keineswegs unlöslichen Form enthalten, u. z. derart, dass solche Stoffe durch einfaches Einlegen in Wasser an dieses alsbald eine deutlich nachweisbare Menge arsenigsauren Salzes abgeben. Diese letztere Eigenthümlichkeit findet ihre Erklärung darin, dass diese durchwegs im Preise ziemlich niedrig stehenden Waaren, zumal die neuvioletten, offenbar nach dem Bedrucken gar nicht gewaschen und gespült, sondern direct der Appretur zugeführt wurden, was wohl darin seinen Grund hat, dass sie beim Waschen zum Theil ausgehen und deshalb die Vornahme einer Wäsche nicht im Interesse des Fabrikanten gelegen sein mochte.

Insolange es durch die Einleitung geeigneter Maassregeln seitens der competenten Behörden nicht erreichbar ist, derlei Stoffe vom öffentlichen Markte fernzuhalten, liegt es gewiss im Interesse des Publicums, wenn dasselbe vor dem Kaufe solcher Waaren, namentlich der billigen neuvioletten Cottone elsässer Fabriken, gewarnt und darauf aufmerksam gemacht wird, dass das Tragen solcher Kleiderstoffe zur Quelle von, wo nicht acuten, doch nur zu leicht von chronischen Arsenikvergiftungen werden könnte. (Lotos 1874. 206.)

**Ueber Aphrosiderit.** von Fr. Nies. Die von F. Sandberger in seiner „Uebersicht der geologischen Verhältnisse des Herzogthums Nassau" 1874 publicirte Analyse des von ihm mit dem Namen Aphrosiderit belegten Minerals giebt den Eisengehalt lediglich als Oxydul berechnet an, während beide Oxydationsstufen des Eisens neben einander in die Zusammensetzung des Silicates eintreten. Vf. hat deshalb einen Weilburger Aphrosiderit analysirt und Resultate erhalten, aus denen sich die Formel $8(2R\Theta,SiO_2) + 5(2R_2O_3,3SiO_2) + 18H_2\Theta$ berechnet, in welcher R Eisenoxydul und Magnesia, $R_2O_3$ Thonerde und Eisenoxyd sind, und zwar würde sich $Fe\Theta$ zu $Mg\Theta$ annähernd wie 10 : 1 und $Al_2O_3$ zu $Fe_2O_3$ wie 5 : 1 verhalten. Vf. knüpft hieran noch Bemerkungen, indem er seine Resultate mit denen Sandberger's vergleicht und auch noch andere Substanzen zur Vergleichung herbeizieht, welche entweder direct als Aphrosiderit oder als dem Aphrosiderit ähnliche Mineralien bezeichnet werden. Die Resultate fasst er folgendermaassen zusammen: Unter den als „Aphrosiderit" oder als „Aphrosiderit ähnlich" von anderen Autoren bezeichneten Snbstanzen entziehen sich die meisten einer Discussion wegen der unvollkommenen Bestimmung der Oxydationsstufen des Eisens. Diejenigen, bei denen eine getrennte Bestimmung des Eisenoxyduls stattfand, sind vom Aphrosiderit specifisch verschieden. Dagegen ist es sehr wahrscheinlich, dass derselbe mit Breithaupt's Thuringit identisch ist. Die beiden Analysen, welche sich auf Aphrosiderit desselben Fundortes beziehen, differiren so bedeutend von einander, dass eine zuverlässige Formel für das Mineral aus ihnen nicht abgeleitet werden kann. Führt man dagegen die später gewonnenen Verhältnisszahlen zwischen $R\Theta$ und $R_2O_3$ in die Sandberger'sche Analyse ein, so gestattet diese den Bezug auf eine sehr einfache Formel. (Mitth. a. Hilger's Laborat. v. Hilger u. Nies, Würzburg 1873. 25.)

**Eingebrannte Photographien,** von A. Liébert. 1. *Verfahren mit Collodion.* Von dem zu copirenden Negative wird in der Camera mit einem guten Collodion und richtig angesäuertem Silberbade ein klares Diapositiv hergestellt, das man mit folgender Lösung entwickelt:

| | |
|---|---|
| Destillirtes Wasser | 1 Liter |
| Pyrogallussäure | 6 Grm. |
| Citronensäuse | 4 Grm. |
| Eisessig | 30 C.-C. |

Das Bild erscheint langsam und mit grosser Feinheit; es muss in der Durchsicht vollkommen kräftig und in den höchsten Lichtern ganz klar sein. Man wäscht, fixirt mit Cyankalium und wäscht nochmals mit vielem Wasser.

Die Ränder der Collodionschicht werden durchschnitten, und das Bild wird in einer Mischung von 1 Lit. Wasser mit 6 C.-C. Schwefelsäure gebracht. Einige Minuten nachher löst sich die Schicht vom Glase ab und schwimmt an der Oberfläche des Wassers. Man nimmt sie vorsichtig mittels der Glasplatte heraus und bringt sie in eine andere Schale mit reinem Wasser, welches man fünf bis sechs Mal wechselt, um die Säure gänzlich auszuwaschen.

Zum Tonen des abgelösten Bildes bereite man zwei Lösungen:

A. Regenwasser 100 Grm. und Quecksilberchlorid 7 Grm.
B. Regenwasser 400 „ und Chlorgold 3 Grm.

Auf 100 Thle. Regenwasser giebt man je 10 Theile von A und B. Das Bild wird in dies Bad gebracht; es verwandelt seine graue Färbung bald in ein tiefes Schwarz. Wenn es in der Durchsicht recht kräftig geworden ist, wäscht man es gut aus und bringt es in ein Bad von

Regenwasser 200 Grm. und Ammoniak 30 Tropfen.

Hierin löst sich das im Bilde enthaltene Chlorsilber auf, welches, wenn es mit eingebrannt würde, einen unangenehmen Ton erzeugen würde. Schliesslich wäscht man die Schicht nochmals gut aus, bevor man sie auf die Emailtafel legt. Das Bild behält beim Einbrennen seine schwarze Färbung. Wünscht man statt dessen einen sepiabraunen Ton, so legt man es noch in ein zweites Bad, das wie folgt präparirt wird:

C. Regenwasser 250 Grm. und Eisenchlorid 2 Grm.
D. Regenwasser 250 „ u. rothes Blutlaugensalz 2 Grm.

In einer flachen Schale mischt man:

Regenwasser 300 Grm., Lösung C 2 Grm., Lösung D 2 Grm., Chlorgoldlösung von $^1/_2$ p. c. 2—3 Tropf.

Man bewegt das Bild in der Schale leicht, damit es sich gleichmässig tont und wäscht nach 2 bis 3 Minuten nochmals gut aus. Bei dem Spülen und Waschen hüte man sich vor Beschädigungen der Schicht.

Das Auflegen des Bildes auf die Emailtafel geschieht, indem man es mit der Glasplatte, worauf es ruht, in eine Schale mit Wasser legt; die Glasplatte bleibt am Boden liegen u. das Bild schwimmt oben auf. Nun schiebt man die Emailtafel unter die Schicht, so dass das Bild richtig darauf zu liegen kommt, nimmt die am Boden liegende Glasplatte auf u. hebt alles zusammen aus dem Wasser. Die Schicht wird dann vorsichtig an die Emailplatte angedrückt, wodurch etwa vorhandene Luftblasen entfernt werden. Indem man die Glasplatte etwas schräg hält, lässt man das Wasser abtropfen, dann trocknet man alles über der Weingeistflamme. Nachdem man die Ränder der Collodionschicht rundum von der Platte abgeschnitten, entfernt man die Emailtafel von der Glasplatte.

Das nun noch an der Glasplatte haftende Collodionhäutchen lässt sich vorzüglich zum Retouchiren benutzen. Man entfernt es, wenn es trocken geworden, von der Glasplatte und zerreibt es auf einer Palette mit einigen Tropfen Lavendel- oder Spicköl. Da die Retouchirfarbe aus denselben Elementen besteht, wie das Bild, so muss der Ton auch ganz gleichmässig werden.

Das Einbrennen des Bildes geschieht in einem Muffelofen, der mittels eines Gemisches von Coakes und Kohlen zur Weissgluth erhitzt ist. Man legt die Emailtafel mit dem Bilde flach auf ein rundes Thonplättchen und bringt es damit an die Oeffnung der Muffel; die Collodionschicht bräunt sich und dann erst schiebt man das Plättchen weiter hinein, damit der Temperaturwechsel nicht so plötzlich vor sich geht. Allmälig klären sich die Lichter der Schicht und sogleich zieht man das Bild langsam wieder heraus, lässt es noch kurze Zeit am Eingange der Muffel liegen und nimmt es endlich ganz fort, um es kalt werden zu lassen.

Hiernach ist das Bild eingebrannt, aber mit matter Oberfläche; es muss noch mit einem keramischen Firniss versehen werden. Diesen Firniss bereitet man, indem man 1 Thl. leicht schmelzbares Emailpulver (Fluss) mit 20 Thln. Alkohol von 40° aufschüttelt und nach einigen Secunden Abstehenlassens den oberen Theil der Mischung mit 50 Thln. Rohcollodion mischt und gut umschüttelt. Dies giesst man auf das Bild und stellt letzteres mit der Stelle, worüber das Collodion abgeflossen ist, auf Fliesspapier, damit sich kein dicker Rand bilden kann. Sobald die Collodionschicht vollkommen trocken geworden, bringt man das Bild von Neuem in den Ofen, der auf Kirschrothgluthhitze gebracht wurde, um das Emailpulver zu schmelzen. Wenn der hiermit erzielte Glanz nicht genügend ist, wiederholt man diese Operation noch ein oder zwei Mal.

2. *Verfahren für grosse Emailbilder.* Nach Duchemin werden grosse Email-Photographien am besten auf mit schmelzbarem Arsenik-Email überzogenen Glasplatten hergestellt. Eine derartige Platte überzieht man mit einer filtrirten Auflösung von

| | |
|---|---|
| Wasser | 100 Grm. |
| Gummi | 3 „ |
| Honig | 1 „ |
| Doppeltchromsaures Ammon | 3 „ |

Die Schicht wird nach dem Trocknen unter einem Diapositive belichtet, dann wird mit einem trocknen Pinsel folgendes Pulver aufgetragen:

| | |
|---|---|
| Cobaltoxyd | 10 Grm. |
| Schwarzes Eisenoxyd | 90 „ |
| Mennige | 100 „ |
| Quarzsand | 30 „ |

Das entwickelte Bild fixirt man durch Eintauchen in ein Bad von 1 Thl. Salzsäure auf 20 Thle. Wasser, wäscht gut aus und lässt trocknen.

Die Glasplatte wird auf eine mit Kreide bedeckte ebene Gusseisenplatte gelegt, damit das Glas beim Einbrennen plan bleibt. In einer bedeckten, richtig erwärmten Muffel schmilzt sich das Bild in Zeit von einer Minute ein; man lässt es ebenso langsam erkalten, wie vorhin das Emailbild (Photograph. Arch. 15. 200.)

---

*Nach J. B. Obernetter wird die Säure vortheilhaft durch ein Alkali ersetzt.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

April 9

No. 9. **Chemisches** 3. März 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Wärme, welche bei der Verbindung des Wasserstoffes mit den Metallen entwickelt wird, von J. Moutier. — Ueber die Dampfdichte u. die Cohäsion, von dems. — Ueber die Mischung der Gase und die molecularen Wirkungen, von dems. — Kleine Mittheilungen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**A. Heesen,** Beitrag zur Kenntniss der *elastischen Nachwirkung bei der Torsion.* (Pogg. Ann. 13. 498.)

**O. E. Meyer,** Bemerkungen zu der Abhandlung von G. Baumgartner über den *Einfluss der Temperatur* auf die Ausflussgeschwindigkeit von Wasser in Röhren. (Poggend. Ann. 153. 619.)

**A. Winkelmann,** Ueber das *Wärmeleitungsvermögen von Flüssigkeiten.* (Pogg. Ann. 153. 481.)

**A. v. Littrow,** Ueber die relative *Wärmeableitungsfähigkeit verschiedener Bodenarten* und den betr. Einfluss des Wassers. Da bisher über dieses Thema keine vollständige Arbeit existirt, glaubte der Vf. eine Methode wählen zu müssen, die in sich selbst eine Controle für ihre Richtigkeit und Genauigkeit bietet, was um so nothwendiger war, als bei den untersuchten Materialien sich ein höherer Grad von Gleichmässigkeit nicht erzwingen lässt. Er folgte dem von Despretz zur Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers, und von Wiedemann und Franz zur Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit von Metallbarren eingeschlagenen Wege. In Distanzen von 6, 12, 18 und 24 Cmtr. von der Wärmequelle, welcher ein Temperaturüberschuss von 40° C. ertheilt wurde, waren in dem mit Boden gefüllten Kautschukcylinder die Kugeln von Thermometern angebracht, an welchen bei der einen Versuchsreihe mit trocknen Böden die Ablesung in Intervallen von zehn Minuten, bei der anderen mit nassen Böden in Intervallen von einer Stunde geschah. Aus den erhaltenen Beharrungstemperaturen wurden die Curven construirt, die ein vollständiges Bild geben sowohl von der Genauigkeit der Methode als auch von der Ungleichmässigkeit des Materiales, welches eine Berechnung von genauen und sicheren Zahlenwerthen nach der von Fourier gegebenen Formel leider nicht gestattet.

Die Resultate sind: 1. Den Haupteinfluss auf die Wärmeleitungsfähigkeit trockner Böden übt ihre mechanische Zusammensetzung, und zwar dermaassen, dass die durch das Mikroskop feststellbare Qualität der abschlämmbaren Theile ganz unzweideutig ihre Wirkung zeigt. Mit dem Steigen der Feinheit der Constitution des Bodens nimmt seine Wärmeleitungsfähigkeit ab. Gehalt an organischer Substanz verringert die Leitung der Wärme bedeutend. 2. Die petrographische und chemische Zusammensetzung verschwindet in ihrer Wirkung neben der mechanischen fast ganz. Gehalt an Kalk und Magnesia scheint die Wärmeleitungsfähigkeit zu verringern. 3. Nass leiten, wie vorauszusehen, alle Bodenarten die Wärme besser als trocken, da in ihren Zwischenräumen die Luft durch den besseren Leiter, Wasser, ersetzt ist. 4. Die nassen Böden leiten (mit Ausnahme eines einzigen, ganz abnorm constituirten) die Wärme besser als Wasser; daraus folgt, dass 5. die den Boden bildenden Materialien an und für sich die Wärme besser leiten als Wasser. 6. Die Curven der trocknen Böden fallen zwischen die für Wasser und Luft erhaltenen, während die der nassen Böden im Wesentlichen jenseits der für Wasser erhaltenen Curve zu liegen



9

kommen, so dass die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers den Uebergang bildet zwischen der der nassen und der trocknen Böden. (Wien. Akad.-Ber. 1875. 4.)

**G. Bouchardat**, Ueber das *Rotationsvermögen des Mannits*. (C. r. **80**. 120.)

**Alf. Riche** und **Ch. Bardy**, Ueber die *Flamme des Schwefels und anderer Lichtquellen* und deren Anwendung in der Photographie. Vf. hat folgende verschiedenen Lichtquellen in Bezug auf ihre photographische Wirkung verglichen und die beistehenden Resultate erhalten (die Zahlen entsprechen der relativen Intensität): Oxyhydrinlicht, erhalten durch Verbrennen von mit leichtem Petroleum gesättigtem Leuchtgase 1; Drummond'sches Licht 3; Zink in Sauerstoff verbrannt 4; Magnesiumlampe 5; Stickoxydstrom in einem Ballon, der Schwefelkohlenstoff enthält 6; flüssiger Schwefelkohlenstoff brennend in Stickoxyd 6—7; Schwefelkohlenstoff verbrennend im Sauerstoffstrome 7; Schwefel verbrennend in Sauerstoff 8. Hieraus ergiebt sich, dass der in Sauerstoff verbrennende Schwefel das für photographische Zwecke intensivste Licht giebt, und da diese Flamme auch leicht und gefahrlos zu erzeugen ist, so empfiehlt sie sich zu dem genannten Zwecke am meisten. (C. r. **80**. 238.)

**F. Braun**, Ueber die *Stromleitung durch Schwefelmetalle*. (Pogg. Ann. **153**. 556.)

**H. Helmholtz**, Kritisches zur *Elektrodynamik*. (Pogg. Ann. **153**. 545.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**L. Pfaundler**, Ueber die beim *Mischen von Schwefelsäure mit Wasser auftretenden Wärmen* und Temperaturen im Zusammenhange mit den Molecularwärmen und Siedepunkten der dabei entstehenden Hydrate. Der Vf. weist zuerst darauf hin, dass bezüglich der Wärmemengen, die bei der Bildung der Schwefelsäurehydrate frei werden, noch immer keine genügende Uebereinstimmung unter den damit beschäftigten Autoren erzielt sei, indem speciell die Versuche von Favre und Quaillard in Paris und noch mehr die von J. Thomsen in Kopenhagen zu erheblich anderen Werthen geführt hätten, als sie der Vf. selbst vor 6 Jahren erhalten und veröffentlicht hat. Um darüber ins Reine zu kommen, hat er eine Reihe neuer, möglichst sorgfältiger Messungen ausgeführt und die älteren einer Revision bezüglich deren Berechnung unterzogen. Das Resultat bestätigte seine früheren Untersuchungen. Der Vf. giebt hierauf eine ausführliche Darlegung seiner Operations- u. Rechnungsmethode und leitet schliesslich eine die Versuchsresultate nahe wiedergebende Gleichung ab, welche sich nur durch die Grösse der Constanten von der J. Thomsen's unterscheidet. Von dem analytischen Ausdrucke für die Wärmemengen geht er dann auf jenen der Temperaturerhöhungen über, dessen Differentiation ihm dann den Ort und die Grösse des Temperaturmaximums liefert, welches beim Mischen von Schwefelsäuremonohydrat u. Wasser hervorgebracht werden kann. Er zeigt zuletzt, in welcher Weise die Siedepunktscurve der verschiedenen Schwefelsäurehydrate die berechneten Temperaturerhöhungen modificire und wie sich hieraus die äusseren Erscheinungen ableiten lassen, welche den Vorgang der Mischung von conc. Schwefelsäure und Wasser erfahrungsgemäss begleiten. Eine graphische Darstellung dient zur Veranschaulichung des Mitgetheilten. (Wien. Akad.-Ber. 1875. 7.)

**Melsens**, Physikalisch-chemische Untersuchungen über die durch *poröse Kohle condensirten Gase und Flüssigkeiten*. (Ann. Chim. Phys. [5] **3**. 522.)

**Lecoq de Boisbaudran**, Ueber das *moleculare Gleichgewicht der Chromalaunlösungen*. Antwort auf die Bemerkungen von Gernez C.-Bl. 1875. 18. (C. r. **80**. 321.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Ed. Landrin**, Untersuchungen über das Brennen des *Gypses*, Erhärten desselben und die Ursachen, welche letztere Erscheinung beschleunigen oder verzögern. — Neues Verfahren zur Fabrication von *Stuck*. — *Cäment* aus Gyps und Kalk. (Ann. Chim. Phys. [5] **3**. 433; C.-Bl. 1874. 648.)

**F. Radominski**, Künstliche Darstellung des *Monazits und des Xenotims*. (C. r. **80**. 304.)

**L. Cailletet**, Ueber das *Wasserstoffeisen*. Vor längerer Zeit schon (C. r. **66**. 847) hat Vf. gezeigt, dass das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur für Wasserstoff durchgängig ist. Er konnte constatiren, dass eine Eisenplatte in verdünnter Schwefelsäure einen Theil des entwickelten Wasserstoffgases absorbirt und dass bei Anwendung von zwei an den Rändern zusammengeschweissten Platten zwischen beiden sich Wasserstoffgas unter solcher Spannung ansammelt, dass es einem Drucke von 0,35 Mtr. das Gleichgewicht hält. Folgendes sind die Resultate neuerer Untersuchungen über denselben Gegenstand.

Wenn man durch eine elektrische Batterie eine Lösung von neutralem Eisenchlorür, welche ein Ammoniaksalz enthält, zersetzt, so scheidet sich am negativen Pole metallisches Eisen in Form glänzender zerbrechlicher Warzen aus, die so hart sind, dass sie Glas ritzen. Dieses Eisen entwickelt nach dem Waschen sowohl unter Wasser wie auch unter jeder an-

deren Flüssigkeit zahlreiche Blasen von reinem Wasserstoffe. An freier Luft entwickelt es nur einen Theil des Gases, welches in ihm enthalten ist. Eine Probe von 0,90 Grm. Gewicht wurde 14 Tage lang in einer offenen Röhre aufbewahrt und gab, als man sie erhitzte, 18 C.-C. Gas, d. i. etwas mehr als die Hälfte von derjenigen Menge, welche es zur Zeit seiner Darstellung enthielt. Wenn man ein Stück wasserhaltigen Eisens unter eine Eprouvette bringt, die Wasser von 60—70° enthält, so wird die Gasentwickelung stürmisch, wobei nicht selten ein hörbares Geräusch auftritt. Vf. bestimmte in mehreren Fällen die Gesammtmenge des von dem Eisen absorbirten Wasserstoffgases unter Anwendung der Quecksilberluftpumpe und fand mit grosser Uebereinstimmung folgende Volumina Wasserstoff: 248, 235,80, 236,90, 244,85. Wenn man ein Stück wasserstoffhaltigen Eisens einem brennenden Körper nähert, so entzündet sich das entweichende Wasserstoffgas und das Metall ist von einer leichten Flamme umgeben, welche Aehnlichkeit mit einer Alkoholflamme hat. Ist der Wasserstoff aus solchem Eisen einmal entfernt, so gelingt es nicht wieder, ihn zu restituiren. Bei Anwendung einer Elektrode von galvanischem Eisen, welches vorher erhitzt war, entwickelte sich der Wasserstoff frei während der Elektrolyse in grossen Mengen an der Oberfläche des Metalls, ohne dass selbst nach mehrstündiger Versuchsdauer in dem Eisen eine Spur von Wasserstoff nachgewiesen werden konnte. Das galvanische Eisen lässt sich leicht pulvern, aber erlangt nach dem Erhitzen eine gewisse Ductilität. Unter dem Einflusse des Wasserstoffes nimmt es eine beträchtliche Coercitivkraft an. Ein Platindraht mit galvanischem Eisen bedeckt wurde einer Magnetnadel gegenüber gebracht, welche, nachdem sie aus ihrer Lage entfernt war, in der Minute 26 Mal schwang. Nachdem das Eisen magnetisirt und wiederum in dieselbe Entfernung der Nadel gegenüber gebracht worden war, schwang diese nunmehr in der gleichen Zeit 42 Mal. Zur Rothgluth erhitzt verlor dieses Eisen seine Pole, und wenn man es nun von Neuem magnetisirte, liess es die Magnetnadel nur 33 Mal in der Minute schwingen. Nimmt man an, dass die magnetischen Kräfte des Eisens in diesen drei verschiedenen Zuständen sich untereinander wie die Quadrate der Schwingungszahlen verhalten und wählt man die magnetische Kraft des nicht magnetisirten Wasserstoffeisens als Einheit = 1,000, so erhält man für das magnetisirte Wasserstoffeisen 2,609 und für das seines Wasserstoffs beraubte und wiederum magnetisirte Eisen 1,610. Die Gegenwart von Wasserstoff modificirt hiernach die magnetischen Eigenschaften des Eisens bedeutend. Die Dichte desselben genau zu bestimmen, gelang wegen der entweichenden Wasserstoffblasen nicht. Nach der Vertreibung sämmtlichen Wasserstoffes betrug die Dichte des galvanischen Eisens 7,302, im Mittel von drei Bestimmungen. Die verschiedenen Proben, welche quantitativ untersucht wurden, enthielten für 1 Grm. Eisen durchschnittlich 32,80 C.-C. Wasserstoff oder für 1 Aeq. Eisen 0,950 Grm., was der Formel $Fe_{12}H$ entsprechen würde, falls man die Association der beiden Körper als eine bestimmte chemische Verbindung ansieht. Aber es scheint wohl richtiger, anzunehmen, dass das Wasserstoffgas dem Eisen gegenüber eine ähnliche Rolle spielt wie der Kohlenstoff im Stahl. (C. r. **80**. 319.)

**E. Lippmann**, Ueber das verschiedene Verhalten von *Jod gegen Quecksilberoxyd* unter verschiedenen Umständen. Bei Einwirkung einer heissen Jodlösung auf Quecksilberoxyd bildet sich neben $HgJ_2$ eine Jodsauerstoffverbindung des Quecksilbers. Diese Reaction tritt ein immer in der Wärme, gleichgültig, ob Alkohol, Benzin, Chlorkohlenstoff, Butylalkohol, Aceton oder Wasser das Lösungsmittel bilden. Diese Jodsauerstoffverbindung des Quecksilbers ist wahrscheinlich das jodsaure Salz des letzteren. Wird dieses durch Digeriren mit Jodlösung zersetzt, so entsteht Jodsäure. Sind nun gleichzeitig freies Jod und Phenol anwesend, so kann ersteres bei Gegenwart von Jodsäure auf letzteres substituirend einwirken. $6HgO + 12J = HgJ_2O_6 + 5HgJ_2.12J + HgJ_2O_6 + 12C_6H_6O = 6H_2O + 12C_6H_5JO + HgJ_2$. Nach Hlasiwetz und Weselsky würde nach $2C_6H_6O + HgO + 4J = 2C_6H_5JO = HgJ_2 + H_2O$ der freigewordene Sauerstoff des Quecksilberoxyds wasserentziehend einwirken. Nun entsteht aber bei Einwirkung von Jod auf Quecksilberoxyd kein freier Sauerstoff! Wohl aber wird das gebildete jodsaure Quecksilber durch Jod weiter nach oben angegebener Weise zersetzt. Die Darstellung ähnlicher Substitutionsproducte organischer Verbindungen, erhalten durch Zersetzung der jodsauren Salze bei Gegenwart von Jod, sowie die Einwirkung von Jod auf HgO bei Gegenwart von kaltem Wasser werden einer weiteren Mittheilung vorbehalten. (Wien. Akad. Ber. 1875. **5**.)

## 4. Organische Chemie.

**E. Bourgoin**, Ueber das *Bromacetylenperbromid*. Wenn man Acetylen auf Bromdampf einwirken lässt, so tritt sogleich eine energische Reaction ein. Es entsteht Bromwasserstoffsäure, und das Acetylenbromid, welches dabei auftritt, enthält eine gewisse Menge des Substitutionsproductes $C_4HBr_5$. Um diese Verbindung zu erhalten, behandelt Vf. in einem geschlossenen Gefässe 30 Grm. Perbromid mit 4,7 C.-C. Brom. Der Angriff geht schwer von Statten. Bei 125° ist die Reaction, selbst nach mehreren Tagen, fast Null. Nach 36stündiger Erhitzung auf 150° entwickelte sich beim Oeffnen der Röhre Bromwasserstoffsäure; aber das Product, welches noch viel freies Brom enthielt, blieb bei niederer

Temperatur flüssig. Es ist nöthig, das Gemenge auf 165° zwei Tage lang zu erhitzen, um danach in einer Kältemischung eine reichlichere Krystallisation der Verbindung zu erhalten. Obwohl nach jener Zeit die Reaction noch nicht beendigt ist, so muss man doch den Versuch unterbrechen, um die Entstehung eines höheren Substitutionsproductes, des Kohlenstoffsesquibromides, zu vermeiden. Aus demselben Grunde darf man auch nicht bis auf 180° erhitzen, bei welcher Temperatur allerdings nur wenige Stunden zur Vollendung der Reaction nöthig sind. — Man lässt die obigen Krystalle abtropfen und befreit sie von den letzten Spuren der anhaftenden Flüssigkeit, indem man sie zwischen Filtrirpapier presst. Dann löst man in kaltem 90proc. Alkohol und erhält bei freiwilliger Verdunstung schöne prismatische glänzende Nadeln, welche 2—3 Cmtr. lang werden können. Dieser Körper ist das erwähnte Bromacetylenperbromid, wie sich durch die Analyse ergeben hat. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 56—57° zu einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit, erleidet beim Erhitzen bis zu 160° keine Zersetzung, färbt sich oberhalb dieser Temperatur ein wenig und destillirt bei 200° ohne sichtliche Veränderung. In der That konnte man aus dem Destillationsproducte durch Auflösen in Alkohol und Krystallisation den ursprünglichen Körper mit all seinen Eigenschaften wieder erhalten. Das Bromacetylenperbromid besitzt dieselbe Formel wie das Tribromäthylendibromid $C_4HBr_3Br_2$, welches nach Reboul bei 48—50° schmilzt und in der Wärme Zersetzung erleidet. Hierdurch unterscheiden sich beide Körper. Indess hat Friedel, der früher die Krystallform des Tribromäthylendibromids bestimmt und den Winkel des Prismas gleich 104° 20′ gefunden hat, auch die Krystalle der von dem Vf. erhaltenen Verbindung krystallographisch untersucht und jenen Winkel gleich 104° 16′ gefunden. Beide Körper sind hiernach jedenfalls identisch und die beobachteten Differenzen rühren ohne Zweifel daher, dass die aus Bromacetylen erhaltene Substanz weniger rein ist als die durch Einwirkung von Brom auf Acetylenperbromid dargestellte. (C. r. **80**. 325.)

**A. Renard**, Einwirkung von *Sauerstoff auf Methylalkohol*. Reiner Methylalkohol liefert bei der Behandlung mit elektrolytischem Sauerstoff analoge Producte wie der Aethylalkohol (C.-Bl. 1875. 115). Während der Einwirkung des Stromes entwickelt sich am negativen Pole stets Wasserstoffgas; am positiven Pole beobachtet man bei Einwirkung von Platinelektroden ebenfalls die Entwicklung von einer geringen Menge Gas, welches aber nicht Sauerstoff ist, sondern zum grösseren Theile aus Kohlenoxyd und zum kleineren Theile aus Kohlensäure und einer geringen Menge eines in Wasser löslichen Gases besteht, welches Methyloxyd zu sein scheint. Wenn man den Alkohol nach seiner Oxydation destillirt u. das Destillat mit Chlorcalcium behandelt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche aus Ameisensäuremethyläther, Methylal u. Essigsäuremethyläther besteht; Methylaldehyd bildet sich nicht. Dieses Gemenge mit einer conc. Lösung von kaustischem Kali in einem Ballon mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, giebt nach völliger Zersetzung der Aether bei der Destillation reines Methylal, welches bei 42° siedet und welches man von dem mit ihm gemischten Methylalkohol durch Behandlung mit Chlorcalcium trennt. Das so erhaltene Methylal bildet eines der Hauptproducte der Oxydation des Methylalkohols und lässt sich auf diese Weise leicht in grösseren Mengen gewinnen. Wenn man käuflichen Methylalkohol anwendet, so muss man nach der Einwirkung des Kalis dem Destillationsproducte eine conc. Lösung von zweifach-schwefligs. Natron hinzufügen, um das darin enthaltene Aceton zu entfernen. Bei Anwendung reinen Methylalkohols findet sich unter den Oxydationsproducten niemals Aceton. Die Kalisalze, welche durch die Zersetzung der Aether entstehen, liefern nach der Zersetzung mit Schwefelsäure bei der Destillation ein Gemisch von Ameisensäure und Essigsäure. Die Bildung der Essigsäure lässt sich übrigens auch direct darthun, wenn man das ursprüngliche Product der fractionirten Destillation unterwirft. Die letzten Portionen, die ungefähr bei 56° sieden, bestehen fast nur aus essigs. Methyl. Die Umwandlung des Methylalkohols in Essigsäure lässt sich übrigens leicht begreifen, wenn man das Acetyl als Methylformyl $CH_4CO$ ansieht. Man kann annehmen, dass unter dem Einflusse des nascirenden Sauerstoffs der Methylalkohol sich zuerst in Wasser und Kohlenoxyd zerlegt, von dem eine kleine Menge sich in freiem Zustande entwickelt, während der grössere Theil im Entstehungszustande auf ein anderes Molekül Alkohol einwirkt, um Essigsäure zu bilden:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O + 2O = 2H_2O + CO$$

$$CO + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Im Rückstande des oxydirten Methylalkohols findet sich Methylschwefelsäure. (C. r. **80**. 236.)

**Fr. Kessel**, Ueber die Einwirkung von *Aethylidenoxychlorid auf Zinkäthyl*. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 44; C.-Bl. 1874. 296.)

**C. Zimmermann**, Ueber die *Constitution des Phosphorigsäureäthylesters und der phosphorigen Säure*. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 1; C.-Bl. 1874. 293.)

**C. Forster**, Beiträge zur *Ueberführung substituirter Thioharnstoffe in Guanidine*: Mercuridphenylammonchlorür oder phenylirter weisser Präcipitat; Entschwefelung von Diphenylthioharnstoff durch phenylirten Präcipitat; Entschwefelung von Diphenylthioharnstoff durch gewöhnlichen weissen Präcipitat; Entschwefelung des Monophenylthioharn-

stoffes durch Mercuridphenylammonchlorür; Entschwefelung des Allyläthylthioharnstoffes durch Mercuridphenylammonchlorür. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 25; C.-Bl. 1874. 298.)

**Aug. Laubenheimer**, Ueber das Verhalten des *Nitrobenzols gegen Chlor*. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, in Nitrobenzol direct Chlor oder Brom einzuführen. Mitscherlich giebt an, dass Chlor bei gewöhnlicher Temperatur auf Nitrobenzol nicht einwirke, und Kekulé hat nachgewiesen, dass Brom auch im Sonnenlichte bei gewöhnlicher Temperatur auf Nitrobenzol nicht einwirkt, und dass beim Erhitzen beider Substanzen nicht Bromderivate des Nitrobenzols, sondern unter Stickstoffentwickelung solche des Benzols entstehen. Vf. hat nun gefunden, dass beim Einleiten von Chlor in Nitrobenzol, welches man mit 10 p. c. Jod versetzt hat, selbst bei einer Temperatur von wenigen Graden über 0 das Chlor leicht unter Chlorwasserstoffentwickelung absorbirt wird. Als die zur Bildung von Monochlornitrobenzol (u. $JCl_3$) nöthige Menge von Chlor eingeleitet worden war, erstarrte beim Stehen in der Kälte das Product zu einem Krystallbreie. Letzterer wurde völlig geschmolzen, die Flüssigkeit mit Natronlauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen u. mit Wasserdämpfen destillirt. Das weingelb gefärbte Destillat schied beim Stehen in gewöhnlicher Temperatur schon reichlich Krystalle aus und erstarrte grösstentheils beim Abkühlen auf 0°. Durch Absaugen, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt Vf. zolllange, wohl ausgebildete, schwach gelblich gefärbte Krystalle, welche sich durch die Analyse als *Monochlornitrobenzol*, $C_6H_4Cl.NO_2$, erwiesen. Sie schmolzen bei 45°. Die drei Monochlornitrobenzole sind bekannt. Zwei davon, das bei 83° und das bei 15° schmelzende, entstehen beim Nitriren von Monochlorbenzol. Die dritte, bei 46° schmelzende Modification erhielt Griess beim Erhitzen des Platindoppelsalzes der Diazoverbindung aus Paranitranilin (α-Nitranilin nach Hofmann) mit Soda. Mit letzterem Chlornitrobenzol ist das von dem Vf. dargestellte identisch. Es entstehen demnach bei Eintritt der Nitrogruppe in Chlorbenzol ganz andere Producte als bei Eintritt von Chlor in Nitrobenzol. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1765.)

**C. Böttinger**, Beitrag zur Kenntniss des Zusammenhanges zwischen *Di- und Triderivaten des Benzols*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1778.)

**J. Piccard**, Directe *Synthese des Anthrachinons*. Diese gelang dem Vf. durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Phtalsäurechlorid und Benzol bei 220° in zugeschmolzenen Röhren. Diese Synthese bildet das Gegenstück der von Weith u. Bindschedler (C.-Bl. 1874. 676) beobachteten und richtig interpretirten Zersetzung des Anthrachinons in Phtalsäure einerseits und ein zweites Spaltungsproduct, vermuthlich $C_6H_4(OH)_2$, andererseits. Dieses Letztere wird sich bei der von ihnen angekündigten Analyse der Mutterlaugen wahrscheinlich als Brenzkatechin, Hydrochinon oder Resorcin herausstellen, je nachdem die Formel $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$, welche auf der Phtalsäure wahrscheinlich die Orthostellung besitzt, auf der anderen Benzolseite symmetrisch ist oder nicht. Auf synthetischen Wegen liesse sich dies vielleicht entscheiden durch Einwirkung von molecularem Silber auf ein Gemenge von Phtalchlorid und eins der drei Dibrombenzole. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1785.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**A. Schlösing**, Ueber das *atmosphärische Ammoniak*. Das in der Atmosphäre, im Boden u. in den Gewässern verbreitete Ammoniak hat eine grosse Bedeutung für die Agricultur. Gleichwohl sind wir trotz zahlreicher Untersuchungen immer noch in Ungewissheit über seinen Ursprung, seine Circulation, seine Verbreitung in der Atmosphäre, seine Vertheilung im Meere und auf den Continenten, sowie über seine Zufuhr als Nahrungsmittel für die Pflanzen, und die Ungewissheit über diese Fragen verhindert die Beantwortung anderer, damit in Zusammenhang stehender. Vf. hat nach dieser Richtung hin eine grössere Untersuchung unternommen, über die er in kürzerer Zeit ausführlich berichten wird. Zunächst theilt er nur den Gedankengang derselben mit. Man weiss, dass die organischen Wesen den gasförmigen Stickstoff nicht assimiliren; sie bilden ihre stickstoffhaltigen Bestandtheile nur aus Ammoniak, resp. Salpetersäure und liefern diese beiden Verbindungen wiederum als Zersetzungsproducte bei ihrer Zerstörung durch Fäulniss u. Verwesung. Im Laufe dieser Transformationen wird immer eine gewisse Menge Stickstoff frei, so dass sich die Summe der auf Erden existirenden stickstoffhaltigen Verbindungen fortdauernd vermindern müsste, wenn nicht eine oder mehrere Quellen existirten, aus denen dieser Verlust sich immer wieder von Neuem ersetzte. Indem Vf. die Möglichkeiten dieses Ersatzes kritisch erwägt, kommt er zu dem Resultate, dass nur allein die elektrischen Vorgänge in der Atmosphäre mit Bestimmtheit hier in Betracht kommen können. Nun aber lässt sich berechnen, dass die Menge des durch die meteorischen Wässer dem Boden zugeführten Ammoniaks geringer ist als diejenige, welche dem Boden durch die Ernten und die unterirdischen Wässer entzogen wird, woraus sich ergeben würde, dass die atmosphärische Elektricität nicht genügend ist, um den Stickstoffverlust zu ersetzen. Bevor man indess diese Consequenz wirklich zieht, ist zu erwägen, ob die Zufuhr stickstoffhaltiger Verbindungen

durch die meteorischen Wässer in der That die ganze Summe der Salpetersäureproduction in der Atmosphäre repräsentirt. Die Oberfläche des Festlandes ist ein ausserordentlich oxydirendes Mittel. Die Nitrification geht hier in reichlichem Maasse von Statten, wie die Untersuchung der Drainwässer, der Quellen, der Flüsse ergiebt, die immer verhältnissmässig reich an Nitraten und arm an Ammoniak sind. Ein Theil der hier gebildeten Nitrate tritt wieder in den Kreis des organischen Lebens ein, der andere wird ins Meer abgeführt. Aber im Meere häufen sich die Nitrate nicht an; sie dienen ohne Zweifel der Vegetation. Denn die Analyse des Meerwassers ergiebt davon nur Spuren. Vf. hat mehrmals die Salpetersäure und das Ammoniak im Meerwasser bestimmt und darin 0,2 bis 0,3 Mgrm. Salpetersäure und 0,4 bis 0,5 Mgrm. Ammoniak gefunden. Marchand und Boussingault haben früher 0,57 und 0,2 Mgrm. Ammoniak gefunden. Hiernach sind die Landwässer reicher an Nitraten, das Meerwasser dagegen reicher an Ammoniak. Diese Resultate gestatten den Schluss, dass die Zersetzung der organischen Wesen, welche auf dem Festlande eine Quelle für die Salpetersäurebildung ist, im Meerwasser im Gegentheile zu einer Ammoniakquelle wird. Die in der Atmosphäre erzeugte Salpetersäure kommt früher oder später ins Meer, hier tritt sie in die organischen Wesen ein und verwandelt sich schliesslich in Ammoniak; letzteres diffundirt dann in die Atmosphäre und verbreitet sich mit ihr wie die Kohlensäure, um wieder an der Ernährung der Gewächse Antheil zu nehmen. Hiernach haben wir folgenden Kreislauf: Entstehung von Salpetersäure in der Luft, Vertheilung derselben über das Festland und in das Meer, Rückkehr der Nitrate vom Festlande zum Meere, Umwandlung dieser Salze in Ammoniak im Meere, Wiedereintritt des Ammoniaks in die Atmosphäre, Vertheilung desselben über die Continente etc. Die Salpeterbildung in der Atmosphäre kann in gewissen Gegenden geringer, in anderen, wie z. B. in der heissen Zone, bedeutender sein; die Vertheilung ist trotzdem eine gleichmässige. Wenn man daher über den Einfluss der Atmosphäre auf die Vegetation Reflexionen anstellt, so darf man nicht blos die Salpetersäure und das Ammoniak der Regenwässer in Betracht ziehen, sondern man muss auch die Zufuhr des atmosphärischen Ammoniaks durch directe Absorption seitens der Pflanzen und des Bodens in Betracht ziehen. Bevor diese Verhältnisse nicht bestimmt sind, kann man die Frage, ob die Salpeterproduction in der Luft zur Deckung des durch Verbrennung eintretenden Stickstoffverlustes ausreiche, weder mit ja noch mit nein beantworten. Nimmt man an, dass das Volumen des Meeres gleich einer 1000 Mtr. dicken über die ganze Erdoberfläche verbreiteten Wasserschicht sei, welche einen gleichmässigen Gehalt von 0,4 Mgrm. Ammoniak im Liter besitzt, so ergiebt sich, dass jeder Hektar dieser Fläche einem Vorrathe von 4000 Kilogrm. Ammoniak entspricht. Das Meer ist demnach, wie schon Boussingault hervorhebt, ein ungeheures Reservoir von gebundenem Stickstoffe; Vf. fügt hinzu, dass es auch der Regulator für die Vertheilung des Ammoniaks über die Continente ist. (C. r. **80**. 165.)

**D. Howard**, Ueber das *Aricin*. Hesse bezweifelt in seiner Abhandlung über die Cinchona-Alkaloide die Existenz des Aricins. Dies rührt aber nach des Vfs. Ansicht daher, dass gegenwärtig die Aricin enthaltenden Rinden weniger häufig vorkommen als früher. Er selbst hat neuerdings eine solche Rinde aus einer älteren Sammlung untersucht u. darin eine von den übrigen Cinchona-Alkaloiden verschiedene Substanz gefunden; sie drehte den Zinkstaub um 63° nach links. (Chem. N. **30**. 292.)

**H. Hager**, Ueber das *Septicin*, eine durch Fäulniss entstandene alkaloidische Base. Vor fünf Jahren schrieb Medicinal-Assessor Marquardt in Stettin über diesen Gegenstand an den Vf.: „Bei meinen vielfachen Untersuchungen, welche ich als gerichtlicher Sachverständiger auszuführen habe, ist es mir im Jahre 1865 zum ersten Male begegnet, dass, als ich die Contenta im Allgemeinen auf Gift zu untersuchen hatte, ich bei der Prüfung auf Alkaloide einen Körper erhielt, welcher sich dem Coniin ausserordentlich verwandt zeigte und nur dadurch unterschied, dass die wässrige Lösung beim Erwärmen sich nicht trübte. Diesen Körper erhielt ich sowohl durch Destillation der Untersuchungsobjecte mit Magnesia, als auch durch Extraction mittels Alkohols und Oxalsäure. Das Gutachten, welches ich hierüber abgab, lautete dahin, dass ich ein dem Coniin äusserst ähnliches, doch aber von allen bekannten Alkaloiden wiederum ganz verschiedenes Alkaloid entdeckt habe, und stellte eine weitere Exploration desselben durch geübtere Hände anheim. Die Sache blieb aber auf sich beruhen. Anders kam es jedoch, als mir in Gemeinschaft mit dem Physikus, Med.-Rath Dr. Gorden hier, im August 1868 wiederum eine ähnliche Untersuchung aufgetragen wurde. Auch diesmal resultirte aus der Untersuchung auf Alkaloide eine Substanz, die wir nach allen ihren Reactionen für eine alkaloidische Base halten mussten, welche die meiste Aehnlichkeit mit dem Coniin hatte. Unserem auch diesmal gestellten Antrage, die Sache weiter erforschen zu lassen, wurde endlich stattgegeben und die mit dem Gutachten eingelieferten Präparate vom Kreisgerichte an den Professor Dr. Sonnenschein geschickt. Die Antwort des Dr. Sonnenschein ging dahin, dass in den ihm übersandten Flüssigkeiten überhaupt kein Alkaloid vorhanden sei. Obgleich ich hierüber höchst verwundert war, konnte ich mir doch nicht verhehlen, dass möglicherweise die von mir eingelieferten Lösungen bereits zersetzt seien und Dr. Sonnenschein Recht haben könnte. Ich gab daher bei meiner nochmaligen

Vernehmung zu Protokoll, dass ich der Meinung sei, dass der von mir für ein Alkaloid erklärte Körper sich sehr wohl durch die Fäulniss der thierischen Substanz erzeugt haben könne, im Uebrigen aber ich mein Gutachten aufrecht erhalten müsse. Mehrfache Gespräche, die ich mit Dr. Scheibler, dem Collegen Schenk in Greifswald und mehreren Andern dieserhalb anknüpfte, bestätigten meine Meinung. Nun kam mir zufällig Nr. 7. 1869 „Der Apotheker" von Himmelmann zu Gesichte und da las ich eine vorläufige Mittheilung von Dr. Zuelzer und Dr. Sonnenschein über das Vorkommen eines Alkaloids in putriden Flüssigkeiten. Sie können sich denken, wie sehr mich die Sache nun wieder interessirte und dass ich die lebhafteste Freude über die Bestätigung meiner Untersuchungen empfand. Es ist einerlei, ob ich etwa die Veranlassung zu der ein Jahr später veröffentlichten Arbeit des Dr. Sonnenschein gewesen bin, oder nicht; jedenfalls ist es für die forensische Analyse von der höchsten Wichtigkeit, die annoch problematische Natur des zweifellos existirenden Alkaloides gründlich zu erforschen."

Mit dieser vorstehenden Mittheilung will der Vf. nur constatiren, dass Medicinalassessor Marquardt in Stettin der eigentliche Entdecker der oben mit Septicin bezeichneten alkaloidischen Substanz ist. Er selbst stellte Versuche an, diese Substanz näher zu bestimmen, jedoch war das Product der fauligen Gährung aus Muskelfleisch so gering, dass er gerade einige Versuche mit Reagentien auf die alkaloidische Natur machen konnte. Soweit seiner individuellen Beurtheilung der ihm vorgelegenen, kaum 0,12 betragenden Substanz Raum gegeben war, hielt er diese in Betreff der physikalischen Eigenschaften für ein Gemisch aus Amylamin und Caprylamin (etwa als weitere Producte der Fäulniss aus Leucin resp. der Albuminaten). (Pharm. C.-Bl. **15**. 425.)

**Rich. Maly**, Untersuchungen über die *Gallenfarbstoffe*. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 76; C.-Bl. 1874. 535.)

**Mich. Laptschinsky**, Ueber das Verhalten der *rothen Blutkörperchen* zu einigen Tinctionsmitteln und zur Gerbsäure. Vf. hat an Blutkörperchen mit Anilinblau, Rosanilin, Tannin, salzfreiem Ammoniak und Kohlensäure theils in wässriger Lösung, theils in Kochsalzlösungen verschiedener Concentrationen Versuche gemacht, die ihn zu folgenden Resultaten geführt haben: Jedes rothe Blutkörperchen ist aus zwei Substanzen zusammengesetzt. Die eine (Stroma der Autoren) ist glatt, weich, dehnbar. Die andere ist wasserhell und kann deshalb erst nach Ausfällung der Quellung bemerkt werden. Sie färbt sich allein in Reagentien und giebt dadurch, sowie durch Gewinnung und Ausscheidung Veranlassung zu den mannigfaltigsten mikroskopischen Bildern. Wegen der Unsichtbarkeit der zweiten Substanz im frischen Zustande kann über das Verhalten beider Substanzen zu einander im Leben nichts Positives ausgesagt werden. (Med. C.-Bl. **1875**. 61.)

**H. Hager**, Darstellung der *Magnesia sulphurosa*. Die Darstellung dieses heute wieder in Gebrauch gekommenen Salzes ist folgende: Ein Theil von Schmutztheilen möglichst freies Magnesiasubcarbonat (Magnesia alba) wird mit 7—8 Thl. destill. Wassers angerührt, so dass die Flüssigkeit eine dünne Milch bildet, ein Glasgefäss damit zu $^2/_3$ des Rauminhaltes angefüllt und nun in diese Flüssigkeit Schwefligsäuregas hineingeleitet. Die schweflige Säure wird aus einem Gemische von conc. englischer Schwefelsäure und gröblichem Holzkohlenpulver aus einem Kolben, dem man mittels Korks ein zweimal rechtwinklig gebogenes Gasleitungs- und ein Sicherheitsrohr aufgesetzt hat, und welcher in einem Sandbade steht, entwickelt. Ist die englische Schwefelsäure nicht gehörig concentrirt, so muss man ihr einen Zusatz von rauchender Schwefelsäure machen. Das Gasleitungsrohr darf gerade nicht tief in die Magnesiamilch eintauchen. Während der Operation wird letztere hin und wieder durch sanftes Schütteln bewegt. Die Absorption des Säuregases findet prompt Statt. Sie wird bis zur Uebersättigung der Magnesiamilch unterhalten. Man nimmt nun die Flüssigkeit, welche einen starken Bodensatze, aus einem weissen Krystallmehl bestehend, enthält, hinweg und setzt unter Umschütteln so lange kleine Portionen Magnesia hinzu, bis die Säure der Flüssigkeit kaum neutralisirt ist. Sollte man zuviel hinzugesetzt haben, so giebt man etwas mit schwefliger Säure gesättigtes Wasser hinzu, bis die Mischung wieder auf blaues Lackmuspapier einwirkt. Man schüttelt nochmals stark durcheinander, lässt einen Augenblick absetzen und giesst die Flüssigkeiten von dem Bodensatz, welcher krystallisirtes Magnesiasulphit ist, ab. Den Bodensatz übergiesst man mit wenigem Wasser, rührt um und giesst wieder ab. Auf diese Weise lässt sich der grauschmutzige Theil des Bodensatzes leicht entfernen. Den Bodensatz bringt man in einen Glastrichter, dessen Abflussrohr mit lockerem weichen Fliesspapier nicht dicht geschlossen ist, und lässt abtropfen. In diesen Trichter bringt man auch den weissen Bodensatz, der sich in den abgegossenen Flüssigkeiten gebildet hat. Letztere werden filtrirt u. schnell in einem porcellanenen Casserole unter beständigem Umrühren bei der Siedehitze des Wassers so weit abgedampft, bis ungefähr der sechste Theil Flüssigkeit übrig ist. Hierbei findet eine fortwährende Abscheidung von krystallisirter schwefligs. Magnesia Statt, die sich fest an die Gefässwandung ansetzen würde, wenn man nicht fortwährend umrührte. Das hierbei abgeschiedene Salz wird in gleicher Weise, wie vorhin angegeben, gesammelt, mit wenig destillirtem Wasser abgewaschen, abtropfen gelassen und auf Fliesspapier in gelinder Wärme getrocknet. Man bringt das zer-

riebene Salz alsbald in gut zu verstopfende Flaschen. Die letzte Mutterlauge giesst man weg. Die Zusammensetzung des ersten und des anderen Bodensatzes ist dieselbe und entspricht der Formel $MgO,SO_3 + 6HO$. Das Salz ist in 80 Thle. Wasser von mittlerer Temperatur und in 120 Thle. kochenden Wassers löslich, es ist also weit löslicher in kaltem Wasser als in heissem. (Pharm. C.-H. **16**. 1.)

## 7. Analytische Chemie.

**Fr. Haugk**, *Uebermangansaures Kali als Reagens auf unterschwefligs. Natron* für photographische Zwecke. (Pol. Notizbl. **30**. 22.)

**Personne**, *Prüfung von Jodkalium*. (Journ. Pharm. Chim. [4] **21**. 5.)

**G. C. Wittstein**, Ueber die quantitative *Bestimmung des Arsens, resp. der Arsensäure*. (Pharm. Centralh. **16**. 18.)

**H. Laspeyres**, Ueber die *quantitative Bestimmung des Wassers*. Vf. hat eine lange Reihe von Versuchen ausgeführt, um die bisher übliche Methode der Wasserbestimmung auf ihre Genauigkeit und Zuverlässigkeit zu prüfen. Er theilt die Hauptresultate dieser Untersuchungen mit, welche ergeben, dass die bisherige Methode immer nur annähernde Resultate giebt, selbst wenn sonst alle Bedingungen bei der Ausführung der Bestimmung vollständig erfüllt sind. Alle bisherigen directen Wasserbestimmungen sind demnach nicht ganz zuverlässig; sind sie wirklich richtig, so dürfte es nur durch Zufall sein. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **11**. 26.)

**F. Fischer**, Zur *Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Holzgeiste*. Vf. giebt zunächst eine Verbesserung des von Krell (C.-Bl. 1874. 73) empfohlenen Apparates an und geht dann auf eine Besprechung der von Grodzki und Krämer (C.-Bl. 1875. 3) angegebenen Methode ein. (Pol. J. **215**. 82.)

**G. C. Wittstein**, Ueber die *Prüfung des Kaffees*. Künstliche Kaffeebohnen aus Mehlteig erkennt man durch den beim Kochen entstehenden Kleister u. die blaue Färbung desselben durch Jod. — Geringere Kaffeebohnen werden durch rollendes Schütteln mit Bleikugeln ansehnlicher gemacht. Man legt die verdächtigen Bohnen in verdünnte Salpeters, giesst nach einstündiger Einwirkung ab, verdünnt mit Wasser und prüft in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff. — Gern wird zur Färbung ein grünes Pulver aus Berliner Blau, chroms. Bleioxyd, Thon und Gyps angewendet. Zur Prüfung übergiesst man mit warmem destillirten Wasser und lässt einige Stunden liegen. Bei Gegenwart von Gyps wird dann das Wasser durch Chlorbarium und oxals. Ammoniak stark getrübt. Im Absatze erkennt man das Berliner Blau daran, dass seine Farbe auf Zusatz von Kalilauge sofort in Braun übergeht. Erfolgt dieser Farbenwechsel nicht, so hat man Indigo vor sich, welches dann durch Salpetersäure zerstört wird. Das chromsaure Bleioxyd wird von Kalilauge mehr od. weniger angegriffen und lässt sich dann leicht nachweisen; ist statt dessen Curcuma benutzt, so ändert sich die Farbe blos in Braun. — Verfälschungen oder Surrogate des gebrannten Kaffees sind schwieriger zu erkennen. Hat man nur Surrogat, so erkennt man dasselbe meist durch den Geruch und den Geschmack. Bei Mischungen von Kaffee mit Surrogaten aber lässt dieses Mittel im Stiche. Man muss sich daher nach anderen Unterscheidungsmerkmalen umsehen. Ein einfaches Verfahren besteht darin, den verdächtigen Kaffee auf Wasser zu schütten. Ist er rein, so bleibt er Stunden lang auf demselben schwimmend, während die Cichorie sofort untersinkt. Ganz ausnahmslos ist dasselbe jedoch nicht, denn Denault theilt einen Fall mit, wo ein von ihm selbst gerösteter und gemahlener Kaffee in weniger als $^1/_4$ Stunde fast vollständig in Wasser untersank, während Proben anderer käuflicher Sorten von unverfälschtem Kaffee 10 Stdn. lang sich auf dem Wasser schwimmend hielten. Und Chevallier bemerkt dazu, dass ihm auch schon solcher Kaffee vorgekommen sei, jedoch nur als Seltenheit. Dem Vf. hat sich diese Probe stets bewährt.

J. Horsley empfahl vor längerer Zeit folgendes Verfahren zur Erkennung der Cichorie im Kaffee. Wenn man einen aus gebrannter Cichorie bereiteten u. durch viel Wasser verdünnten Aufguss mit einer Auflösung von zweifach-chroms. Kali versetzt, so bemerkt man keine sichtbare Veränderung. Unterwirft man dagegen derselben Prüfung den gebrannten Kaffee, so färbt sich dessen Aufguss sofort dunkel und wird braun wie Porterbier. Beide Substanzen können also durch dieses Verhalten leicht von einander unterschieden werden. Schwieriger wird die Sache, wenn es sich darum handelt, in Gemengen von beiden die eine zu erkennen. Man bereitet alsdann aus einem abgewogenen Quantum des muthmaasslichen Gemenges einen Aufguss, behandelt denselben kochend mit zweifach chroms. Kali, setzt einige Decigrm. Kupfervitriol hinzu und kocht abermals, worauf ein mehr oder weniger dunkelbrauner flockiger Niederschlag entsteht. Die Tiefe der Farbe dieses Niederschlages hängt von der Quantität des in dem Gemenge enthaltenen Kaffees ab, und man kann diese Quantität durch vergleichende Prüfung eines Aufgusses von reinem Kaffee annähernd bestimmen. Diese Reaction rührt nicht von der farbigen Materie des gebrannten Kaffes her, sondern von der Gerbsäure, denn ein Auszug des nicht gebrannten Kaffees verhält sich ebenso. Vf. liess dieses Verfahren durch Rottmanner prüfen; es lieferte aber keine befriedigenden Resultate. Verdünnter Cichorienaufguss u. Kaffeeaufguss zeigten mit zweifach

chromsaurem Kali allerdings dieselben Erscheinungen, wie sie Horsley angiebt, d. h. der erstere erlitt keine Veränderung und der letztere wurde braun. Auch entstand, als zu dem gemischten u. mit chromsaurem Kali behandelten Aufgusse von Cichorie u. Kaffee Kupfervitriol kam, ein brauner flockiger Niederschlag; allein derselbe Niederschlag entstand auch mit reinem Kaffeeaufgusse, so dass sich dadurch wohl Kaffee in Cichorie, aber nicht umgekehrt Cichorie im Kaffee erkennen lässt.

Dieser ungünstige Erfolg veranlasste zu weiteren Versuchen über die Nachweisung der Cichorie im Kaffee. Dazu dienten die Decocte beider mit der achtfachen Menge Wasser, welche nach dem Filtriren auf 12 Thle. verdünnt wurden. Setzt man in einer Proberöhre zu 30 Tropfen des Kaffeedecoctes 2 Tropfen conc. Salzsäure, kocht einige Secunden, fügt dann 15 Tropfen einer Auflösung von 1 Thl. Kaliumeisencyanid in 8 Thln. Wasser hinzu und kocht noch einmal so lange wie vorher, so wird die Flüssigkeit erst grün, dann schwarzgrün. Kommen nun noch 6 Tropfen Aetzkalilauge hinzu, so wird nach abermaligem 1 bis 2 Minuten langen Kochen die Flüssigkeit braun und bald darauf, indem sich ein geringer schmutziggelber Niederschlag absetzt, klar blassgelb. Unterwirft man das Cichoriendecoct derselben Behandlung, so bleibt die Flüssigkeit zuletzt braun und trübe, und erst nach längerem Stehen setzt sich ein Niederschlag ab, während die überstehende Flüssigkeit ihre braune Farbe beibehält. Macht man die Probe mit einer Mischung von 24 Tropfen Kaffee und 6 Tropfen Cichoriendecoct, so erhält man ebenfalls zuletzt eine braune trübe Flüssigkeit. Hierdurch lässt sich also erkennen, ob der Kaffee rein oder mit Cichorien versetzt ist. Ueber die Quantität des im Kaffeeaufgusse Gelösten hat man wohl allgemein eine übertriebene Meinung; ein guter, keineswegs schwacher Aufguss hinterliess 1 p. c., und ein recht starker Aufguss kaum 2 p. c. Trockensubstanz. Letztere bildet einen tiefbraunen glänzenden Firniss, der ziemlich luftbeständig ist, wenigstens noch am zweiten Tage sich ganz trocken anfühlt. Enthält das zum Aufgusse verwendete Material eines der gewöhnlichen Surrogate, so fühlt sich der zur Trockne gebrachte Verdunstungsrückstand schon nach 1 bis 2 Stunden klebrig an, und nach 24 Stunden ist er entschieden feucht geworden. Dieses einfache Mittel würde daher ebenfalls über den Verdacht der Fälschung entscheiden lassen. Auch das Fälschungsmittel des Kaffees, die Cichorie, ist der Fälschung ausgesetzt, und zwar mit Torf (vgl. C.-Bl. 1871. 828). Vf. besitzt darüber keine eigenen Erfahrungen; um so mehr dagegen Th. Swartz in Gent, wonach diese Betrügerei in Flandern am schwunghaftesten betrieben zu werden scheint. (Pol. J. **215**. 84.)

## 8. Technische Chemie.

**Rud. Wagner,** Ueber die Fabrication des *Glaubersalzglases*. Die Darstellung des Glaubersalzglases ist, sowie sie gegenwärtig geschieht, keineswegs eine rationelle, da der in dem Sulphat enthaltene Schwefel (22,5 p. c.) total verloren geht. Wie gross die Menge des auf diese Weise der chemischen Industrie entzogenen Schwefels ist, ergiebt sich aus folgender Berechnung. England producirt jährlich 10 Millionen Ctr. Sulphat, davon dienen 60 p. c. der Sodafabrication. Von den restirenden 40 p. c. gehen reichlich $^2/_3$ in die Glasfabrication, mithin 26 p. c., entsprechend einem Quantum von 2.6 Millionen Ctr. Sulphat. Darin sind enthalten 585915 Ctr. Schwefel, einen Werth (zu 9 Mark pro Ctr.) von 5273235 Mark repräsentirend. Die Gewinnung des Schwefels aus dem Sulphat ist auf der Glashütte nicht ausführbar, auf dem Alkaliwerk dagegen um so leichter, wenn dem Glasfabrikanten statt des Sulphates ein daraus erschmolzenes Natronsilicat geliefert wird. Die dabei sich entwickelnde schweflige Säure wird ohne erhebliche Schwierigkeiten absorbirt und vielleicht sofort zur Herstellung von Sulphat nach dem interessanten und bewährten Verfahren von Hargreaves verwerthet werden können. Fabrikdirector Bode zu Harkorten bei Haspe (Westphalen), der an der angeregten Frage warmes Interesse nimmt, schrieb dem Vf. über die Möglichkeit der Umwandlung des Sulphates in Natronsilicat Folgendes: „Neben den Schmelzkosten würde noch interessiren die Zusammensetzung des Schmelzgutes und zwar, weil die leichtere oder schwerere Schmelzbarkeit desselben von dem Verhältniss der Kieselsäure zum Natron abhängt. Als Fabrikant von Natronsilicat würde man dann zwei sich in gewisser Beziehung bekämpfende Forderungen möglichst in Einklang zu setzen haben. Da nämlich einerseits Silicate mit wenig $SiO_2$ schwerer schmelzbar sind, als solche mit mehr Säure, so würde man, um Kohlen und Löhne zu sparen, auf kieselsäurereiche Silicate hinzuarbeiten haben. Andererseits aber verlangen solche Silicate mehr Zuschlag an $SiO_2$, die man im Einkauf nicht umsonst hat, beim Verkauf im Product aber wahrscheinlich umsonst abgeben muss. Gleichzeitig würde man durch Darstellung von Silicat mit wenig $SiO_2$ auch den Vortheil haben, dass man die 31 Thle. Natron in calcinirten Glaubersalze in einer geringen Menge Silicat concentrirt hätte und somit billigere Fracht per 100 Natron erzielte. Man hätte bei

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Halb-Silicat | $4Na_2O,SiO_2$ | = 80,6 | p. c. | Natron | = 11 | Mark | 6 | Pf. | per | Ctr. |
| Singulo- „ | $2Na_2O,SiO_2$ | = 67,4 | „ | „ | = 9 | „ | 26 | „ | „ | „ |
| Bi- „ | $Na_2O,SiO_2$ | = 50,8 | „ | „ | = 7 | „ | — | „ | „ | „ |
| Tri- „ | $2Na_2O,3SiO_2$ | = 40,8 | „ | „ | = 5 | „ | 60 | „ | „ | „ |
| Sulphat „ | $Na_2O,SO_3$ | = 43,6 | „ | „ | = 6 | „ | — | „ | „ | „ |

Die ausgeworfenen Preise sind ermittelt für den Gehalt an Natron, wenn man den Natrongehalt im Centner Sulphat mit 6 Mark bezahlt, was ein guter Preis ist. Wenn es möglich ist, Silicate mit wenig Kieselsäure ohne zu hohe Schmelzkosten herzustellen, so glaube ich, dass man bei nicht zu kleinem Betriebe mit der Schwefelgewinnung aus Sulphat wohl ein Geschäft machen würde." (Pol. J. **215**. 70.)

**Ed. Mategcek**, Ueber den *Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk* bei verschiedener Concentration. (Pol. J. **215**. 72.)

**H. Rickler**, *Weinverbesserung und Weinschmiererei.* (Pol. Notizbl. **30**. 24.)

**H. Hartmann**, *Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika.* (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **34**. 37.)

**Chr. Meineke**, *Chlorverbindungen im Hohofen.* (B.- u. Hüttenm. Ztg. **34**. 47.)

**F. Gautier**, Ueber die Fabrication von *phosphorhaltigem Stahl.* (B.- u. Hüttenm. Ztg. **34**. 39.)

**Hampe**, Beiträge zur *Metallurgie des Kupfers.* (B.- u. Hüttenm. Ztg. **34**. 49.)

---

## Ueber die Wärme, welche bei der Verbindung des Wasserstoffes mit den Metallen entwickelt wird,

von

J. Moutier.

H. Sainte-Claire Deville hat, indem er das Phänomen der Dissociation mit dem der Verdampfung verglich, den Weg angegeben, welchen man bei der Anwendung der Formeln aus der Thermodynamik auf das Studium der Dissociation einzuschlagen hat. Vf. hat in einer früheren Arbeit gezeigt, dass die von Clausius aus dem Carnot'schen Satze abgeleitete Formel sich auch auf die Dissociation anwenden lasse. Nennt man $L$ die Verbindungswärme zweier Körper bei der absoluten Temperatur $T$ unter dem Drucke $p$, welcher gleich der Dissociationsspannung des Körpers bei dieser Temperatur ist, $v$ das spec. Volumen der dissociirten Elemente, $v'$ das spec. Volumen der Verbindung unter demselben Drucke und derselben Temperatur und $A$ das Wärmeäquivalent der Arbeit, so ist

$$L = AT\,(v - v')\,\frac{dp}{dT}$$

Diese Formel gestattet, diese Verbindungswärme $L$ zu bestimmen, wenn man eine Tabelle über die Dissociationsspannungen der Verbindung bei verschiedenen Temperaturen hat. Troost und Hautefeuille haben neuerlich Untersuchungen über die Verbindungen des Wasserstoffes mit Metallen ausgeführt und dabei die Dissociationsspannungen dieser Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (C.-Bl. 1874. 276). Vf. hat es unternommen, auf Grund der obigen Formel die durch Verbindung von Wasserstoff mit Palladium, Kalium und Natrium entwickelte Wärme zu bestimmen.

Das Volumen von 1 Kilogrm. Wasserstoff bei der Temperatur $t$ und dem Drucke $p$ ist nach einer bekannten Formel

$$v = \frac{10333\,(1 + \alpha t)}{1{,}2932 \times 0{,}06926\,p}$$

Für absolute Temperaturen, $T = t + \frac{1}{\alpha}$, wo $\alpha = \frac{1}{273}$ ist, wird dieser Ausdruck

$$v = \frac{10333\,T}{1{,}2932 \times 0{,}06926 \times 273\,p}.$$

Das spec. Volumen $v'$ in der Verbindung ist im Vergleiche mit dem Volumen des

Wasserstoffes zu vernachlässigen; hiernach erhält man für die bei der Verbindung von 1 Kilogrm. Wasserstoff entwickelte Wärme

$$L = 0{,}99432 \frac{T^2}{p} \frac{dp}{dT}.$$

Die Dissociationsspannungen sind von 10 zu 10° durch Versuche von Troost und Hautefeuille gegeben; es ist nicht möglich, daraus auf directem Wege und mit Genauigkeit den Werth von $\frac{dp}{dT}$ abzuleiten. Es schien dem Vf. angemessener, auf indirectem Wege zu verfahren, und er hat hierzu eine Methode gewählt, welche in allen analogen Fällen Anwendung finden kann. Er hat zuerst gesucht, ob die Verbindungswärme mit der Temperatur variirt. In dem Falle, wenn diese Wärme unabhängig von der Temperatur ist, hat man

$$\frac{T^2}{p} \frac{dp}{dT} = a,$$

wo $a$ eine Constante ist. Dieser Werth giebt durch Integration

$$log\ p = -\frac{a}{T} + k.$$

Bezeichnet man mit $p_0$ die Dissociationsspannung, welche der Temperatur $T_0$ entspricht, so hat man

$$lg\ p_0 = -\frac{a}{T_0} + k.$$

Durch Elimination der Constante $k$ erhält man

$$a = \frac{TT_0}{T - T_0} log \left(\frac{p}{p_0}\right).$$

Man kann diese Relation in zweifacher Weise benutzen:

1. Man kann $p_0$ und $T_0$ unverändert lassen und $p$ u. $T$ variiren; dadurch erhält man eine Reihe von Werthen für $a$. Mit $a'$ soll der Werth von $a$ bezeichnet werden, welcher unter diesen Bedingungen für die Temperatur $T$ und den Druck $p$ berechnet ist.

2. Man kann die Formel für eine Reihe aufeinander folgender Temperaturen anwenden, für die man die Dissociationsspannungen kennt. Bezeichnet man mit $T_0$, $T_1$, $T_2$ ... diese verschiedenen Temperaturen und berechnet zuerst den Werth von $a$, welcher $T_0$ u. $T_1$ entspricht, dann den Werth von $a$, welcher $T_1$ u. $T_2$ entspricht, so soll der auf diese Weise berechnete Werth von $a$ mit $a''$ bezeichnet werden.

*Palladiumwasserstoff.* Die Beobachtungen von Troost und Hautefeuille erstrecken sich auf 20—170°. Die folgende Tabelle enthält die Werthe der gemeinen Logarithmen von $a'$ und $a''$.

| $t$ | $log\ a'$ | $log\ a''$ | $t$ | $log\ a'$ | $log\ a''$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | .... | .... | 100 | 3,632 | 3,702 |
| 30 | 3,620 | 3,620 | 110 | 3,641 | 3,724 |
| 40 | 3,623 | 3,627 | 120 | 3,645 | 3,695 |
| 50 | 3,606 | 3,567 | 130 | 3,646 | 3,662 |
| 60 | 3,593 | 3,548 | 140 | 3,646 | 3,642 |
| 70 | 3,575 | 3,477 | 150 | 3,651 | 3,730 |
| 80 | 3,609 | 3,773 | 160 | 3,655 | 3,725 |
| 90 | 3,624 | 3,723 | 170 | 3,654 | 3,628 |

Abgesehen von einigen Unregelmässigkeiten sieht man, dass die Verbindungswärme des Wasserstoffes mit Palladium mit der Temperatur zunimmt. Für eine Temperatur von 20° ergiebt die Berechnung $L = 4147$. FAVRE hat die Wärme direct durch Verbindung von Palladium mit Wasserstoff berechnet, indem er in sein Calorimeter ein Zinkplatin- und ein Zinkpalladiumelement brachte und die Zahl 4154 erhalten.

Die Verbindungswärme $L$ besteht übrigens aus zwei Theilen, aus der inneren und aus der äusseren Wärme, welche letztere den Werth $Apv$ hat. Ersetzt man $v$ durch den oben erhaltenen Werth, so ergiebt sich

$$Apv = 0{,}99432\ T.$$

Bei einer Temperatur von 20° ist die äussere Wärme gleich 292 Cal., so dass die innere Wärme also 3855 Cal. entspricht.

*Kalium-* und *Natriumwasserstoff*. Die Beobachtungen von TROOST und HAUTEFEUILLE erstrecken sich von 330—430°. Daraus berechnet sich folgende Tabelle.

| | Kaliumwasserstoff | | Natriumwasserstoff | |
|---|---|---|---|---|
| $t$ | $\log a'$ | $\log a''$ | $\log a'$ | $\log a''$ |
| 330 | .... | .... | .... | .... |
| 340 | 3,971 | 3,971 | 4,119 | 4,119 |
| 350 | 3,945 | 3,917 | 4,125 | 4,131 |
| 360 | 3,995 | 4,085 | 4,097 | 4,035 |
| 370 | 3,984 | 3,950 | 4,090 | 4,069 |
| 380 | 4,069 | 4,317 | 4,120 | 4,231 |
| 390 | 4,142 | 4,412 | 4,188 | 4,442 |
| 400 | 4,160 | 4,265 | 4,205 | 4,306 |
| 410 | 4,157 | 4,132 | 4,197 | 4,127 |
| 420 | 4,145 | 4,015 | 4,183 | 4,036 |
| 430 | 4,131 | 3,951 | 4,168 | 3,968 |

Abgesehen von einigen Unregelmässigkeiten zeigt diese Tafel, dass die durch die Verbindung von Wasserstoff mit Kalium und Natrium entwickelte Wärme zuerst mit der Temperatur zunimmt und dann abnimmt, so dass die Verbindungswärme des Wasserstoffes mit den alkalischen Metallen ein Maximum hat. Die Verbindungswärme des Wasserstoffes mit Natrium ist merklich grösser als die des Wasserstoffes mit Kalium. Bei 330° ergiebt die Rechnung für Kalium $L = 9300$ Cal. und für Natrium $L = 13000$ Cal. (C. r. **79**. 1242.)

---

## Ueber die Dampfdichte und die Cohäsion

von

J. MOUTIER.

Untersuchungen von CAHOURS, SAINTE-CLAIRE DEVILLE und TROOST haben ergeben, dass die Dampfdichte mit steigender Temperatur progressiv abnimmt und erst von einer gewissen Temperatur oberhalb des Siedepunktes an constant wird. Auf Grund der Ansicht von CLAUSIUS, nach welcher die Wärme als eine Art der Bewegung aufzufassen ist, erkennt man leicht, dass die progressive Verminderung der Dampfdichte in innigem Zusammenhange steht mit der Abnahme der Cohäsion, welche der Körper beim Erwärmen erleidet.

Bezeichnet man mit $h$ die lebendige Kraft derjenigen Bewegung, welche die Wärme constituirt, mit $V$ das innere Virial oder die halbe Summe der Producte, die man durch Multiplication der Entfernung zweier Punkte mit der zwischen ihnen

herrschenden Kraft erhält, mit $p$ den äusseren Druck und mit $v$ das Volumen des Körpers, so hat man nach CLAUSIUS für die stationäre Bewegung irgend eines Systemes materieller Punkte die Gleichung

$$h = V + \frac{3}{2} pv.$$

Die lebendige Kraft $h$ kann nun durch eine andere Formel ausgedrückt werden; nennt man $m$ das Gewicht des Körpers, $k$ die absolute spec. Wärme, $T$ die absolute Temperatur und $E$ das mechanische Aequivalent der Wärme, so ist

$$h = mkTE.$$

Uebrigens lässt sich das Volumen $v$ durch eine sehr bekannte Formel ausdrücken. Es ist, wenn man $d$ die Dichte des Körpers, auf Luft bezogen, nennt

$$v = m \frac{10333\ T}{1{,}2932 \times 273\ pd}$$

Hierdurch erhält man die Relation

$$mkE = \frac{V}{T} + \frac{3}{2} m \frac{10333}{1{,}2932 \times 273 d.}$$

Das erste Glied ist constant und man erkennt, dass, wenn $d$ in dem Maasse abnimmt, wie die Temperatur steigt, das Verhältniss des inneren Virials zur gesammten lebendigen Kraft mit steigender Temperatur abnimmt

CLAUSIUS hat schon vor langer Zeit gezeigt, dass der Ausdruck $^3/_2\ pv$ für permanente Gase ungefähr $= 0{,}615\ h$ ist, so dass das innere Virial etwa $0{,}315\ h$ beträgt. Dieser Werth ist grösser als $\frac{1}{2} pv$. Vf. hat in einer früheren Untersuchung das innere Virial durch

$$\frac{1}{2} (\varrho + p) (v - \psi)$$

ausgedrückt, wo $\psi$ das unveränderliche Volumen der Atome, $\varrho$ die Cohäsion ist; und er hat gezeigt, dass die Cohäsion bei festen Körpern gleich der Hälfte des Elasticitätscoëfficienten ist. Wenn man nun den Ausdruck auf Gase oder Dämpfe anwendet, so ist das Volumen der Atome im Vergleiche mit $v$ verschwindend klein und die Clausius'sche Gleichung wird

$$kE = \frac{1}{2} \left( \frac{\varrho}{p} + 4 \right) \frac{10333}{1{,}2932 \times 273\ d.}$$

Hieraus sieht man, dass, wenn die Dampfdichte abnimmt in dem Maasse wie die Temperatur steigt, die Cohäsion ein immer kleinerer Bruchtheil des äusseren Druckes wird. Bleibt der äussere Druck constant, wie dies bei der Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von DUMAS der Fall ist, so fällt die Abnahme der Dampfdichte mit der Abnahme zusammen, welche die Cohäsion des Dampfes infolge der Temperaturerhöhung erleidet.

Das Umgekehrte gilt für die gesättigten Dämpfe. Die Dichte des gesättigten Wasserdampfes z. B. steigt mit der Temperatur, so dass die Cohäsion des gesättigten Wasserdampfes ein um so grösserer Bruchtheil der Dampfspannung ist, je höher die Temperatur steigt. Da die Spannung des gesättigten Dampfes mit der Temperatur zunimmt, so folgt, dass die Cohäsion des gesättigten Dampfes ebenfalls mit der Temperatur wächst.

HIRN hat zuerst den bedeutenden Einfluss hervorgehoben, den die Cohäsion beim Studium der Wärmeerscheinungen ausübt. Die molecularen Kräfte sind bei

den permanenten Gasen keineswegs gleich Null: Man kann sich leicht auf Grund der Clausius'schen Theorie davon überzeugen.

Nimmt man an, dass die Molecularkräfte 0 sind, so muss das Gas nothwendig dem Mariotte'schen Gesetze folgen; gleichwohl haben die Untersuchungen von REGNAULT gezeigt, dass sich Luft, Stickstoff und Wasserstoff von diesem Gesetze entfernen. Im Uebrigen haben die Untersuchungen REGNAULT's über die Ausdehnung der Gase den Satz bestätigt, dass der Ausdehnungscoëfficient nicht derselbe ist, mag man unter constantem Drucke oder unter constantem Volumen arbeiten. Nimmt man selbst an, dass ein Gas dem Mariotte'schen Gesetze streng folge, so dürfte man daraus doch nicht schliessen, dass die molecularen Kräfte innerhalb dieses Gases = 0, sondern nur, dass diese Kräfte den Entfernungen während der Compression des Gases umgekehrt proportional seien.

Durch Vernachlässigung der molecularen Kräfte in der Theorie von CLAUSIUS ist man in der neueren Zeit dazu gelangt, als Verhältniss der beiden spec. Wärmen der permanenten Gase die Zahl $\frac{5}{3}$ anzunehmen, welche weder mit der aus der Schallgeschwindigkeit abgeleiteten Zahl, noch mit derjenigen übereinstimmt, welche sich aus der Anwendung des Carnot'schen Satzes auf die Regnault'schen Versuche über die spec. Wärme der Gase und der constanten Drucke ergiebt. (L'Inst. 1874. 429.)

---

## Ueber die Mischung der Gase u. die molecularen Wirkungen,

von

J. MOUTIER.

Man nimmt im Allgemeinen für die Mischung von Gasen das Dalton'sche Gesetz als gültig an, ohne dass man doch genaue und entscheidende Versuche für dasselbe anführen könnte; dieses Gesetz ist mit Bezug auf die Anwendungen des Mariotte'schen Gesetzes ausreichend, allein man hat guten Grund, daran zu zweifeln, dass es vollkommen exact sei. Vf. hat eine Prüfung desselben vom Standpunkte der von CLAUSIUS ausgesprochenen Ideen über die Natur der Wärme unternommen.

Hat man eine Gasmasse von dem Volumen $v$, der Temperatur $T$ und unter dem Drucke $p$, so gilt nach dem in der vorigen Mittheilung entwickelten Satze

$$mkTE = V + \frac{2}{3}pv.$$

Nimmt man eine zweite Gasmasse von demselben Volumen, unter dem Drucke $p'$ u. derselben Temperatur, so erhält man die analoge Relation

$$m'k'TE = V' + \frac{3}{2}p'v.$$

Mischt man nun diese beiden Gasmassen unter dem Volumen $v$ und der Temperatur $T$, so muss der Druck des Gemenges nach dem Dalton'schen Gesetze $p + p'$ sein. Sehen wir zu, ob dies nach jener Theorie der Fall ist.

Wenn man $m''$ das Gewicht des Gasgemenges, $k''$ die absolute spec. Wärme desselben, $V''$ sein inneres Virial und $p''$ den Druck nennt, so hat man

$$m''k''TE = V'' + \frac{3}{2}p''v.$$

Nach dem Gesetze von DULONG und PETIT über die absoluten spec. Wärmen ist

$$m''k'' = mk + m'k'.$$

Das Gemenge ist homogen und man kann also annehmen, dass die Atome eines jeden Gases die Stellungen innebehalten haben, welche sie vor der Mischung hatten. Das innere Virial des Gemenges $V''$ besteht also aus drei Theilen: der erste bezieht sich auf die Wechselwirkungen der Atome des ersten Gases, $V$; der zweite auf die Wechselwirkungen der Atome des zweiten Gases; der dritte auf die Wechselwirkungen der Atome des einen Gases auf die des anderen, welcher mit $W$ bezeichnet werden mag.

Die letzte Relation giebt

$$W = \frac{3}{2}\,(p + p' - p'')\,v,$$

so dass der Druck des Gasgemenges geringer ist, als die Summe der Drucke beider Gase: die Grösse der Abweichung hängt von dem Werthe $W$ ab.

In Ermangelung directer und genauer Versuche über Gasgemenge kann man zur Stütze dieses Resultates die Verhältnisse der atmosphärischen Luft benutzen. Wenn man aus der bekannten Zusammensetzung derselben, sowie aus den Dichten des Stickstoffes und des Sauerstoffes den Druck dieser beiden Gase in Bezug auf das Volumen der Luft berechnet, so findet man, dass der Druck der Luft ungefähr um $^1/_{100}$ geringer ist, als die Summe der Drucke ihrer beiden constituirenden Bestandtheile.

Man nimmt im Allgemeinen nach DALTON und GAY-LUSSAC an, dass der Druck eines Gas- und Dampfgemenges gleich der Summe der Drucke des Gases und des Dampfes ist. Nun aber hat REGNAULT nachgewiesen, dass das Dalton'sche Gesetz nicht in aller Strenge richtig ist, dass vielmehr der Druck des Gemenges immer etwas weniger beträgt, als die Summe der Drucke des Gases und des im Vacuum gesättigten Dampfes.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich in Bezug auf die Zusammendrückbarkeit der Gase eine Consequenz. Denkt man sich zwei gleiche Gasmassen von gleicher Temperatur, gleichem Drucke und gleichem Volumen und drückt man beide gemengt bei derselben Temperatur auf das ursprüngliche Volumen zusammen, so muss nach dem Vorhergehenden der Druck weniger als das Doppelte des ursprünglichen betragen, wonach das Gas zusammendrückbarer ist, als das Mariotte'sche Gesetz verlangt. Nach REGNAULT'S Untersuchung ist dies für Stickstoff, Luft und Kohlens. in der That der Fall, der Wasserstoff dagegen verhält sich anders. Man muss hieraus schliessen, dass die obige Schlussfolgerung keine allgemeine Gültigkeit hat, dass der Werth des inneren Virials sich mit der Natur des eingeschobenen Mittels ändert, während die Entfernung der gasförmigen Moleküle übrigens dieselbe bleibt, so dass bei derselben Temperatur und demselben Volumen die Molecularwirkungen nicht allein von der Entfernung der Moleküle, sondern auch von der Natur des eingeschobenen Mittels abhängen. Die Molecularwirkungen sind daher keine Fernwirkungen; sie hängen wesentlich von der Constitution des Mittels ab, welches die Moleküle trennt. (L'Inst. 1874. 430.)

# Kleine Mittheilungen.

**Ueber die Constitutions-Verhältnisse basischer Salze**, von G. A. Bertels. Der Umstand, dass sich bei der unorganischen quantitativen Analyse, überhaupt bei chemischen Arbeiten, bisweilen aus Lösungen Salze ausscheiden, die dann durch einfache Mittel nicht mehr, also weder durch Verdünnen mit Wasser, noch durch darauf folgendes Kochen, in Lösung zu bringen sind und als basische Salze bezeichnet werden, über deren Bildungsweise man sich aber in speciellen Fällen noch immer nicht durchweg Rechenschaft geben, das Entstehen eines so störenden Körpers also auch noch nicht in allen Fällen verhindern kann, bewog den Vf., sich näher über die Bildungsweise der basischen, und speciell der basisch salpeters. Zinksalze zu unterrichten. Zunächst analysirte Vf. ein salpeters. Zink, welches sich durch monatelange Berührung von Salpetersäure mit überschüssigem Metall und Luft gebildet hatte. Es ergab sich die Formel $Zn_6H_{16}N_2O_{19}$. Ein anderes Salz wurde durch Lösung von chemisch reinem Zink (auf elektrolytischem Wege nach Mijer's C.-Bl. 1872. 132 erhalten) dargestellt. Die gewonnene vollständig neutrale Lösung wurde zum Sieden erhitzt, die verdampfende Flüssigkeit immer wieder ersetzt, doch gelang es nicht, auf diese Weise ein basisches Salz zur Abscheidung zu bringen. Durch weiteres Eindampfen trat indess ein Zeitpunkt ein, wo nach Zusatz von Wasser ein weisses Salz pulverförmig herausfiel. Auf diese Weise erhielt man durch Wiederholung dieser Operation eine hinreichende Menge Salz, welches bei der Analyse $Zn_7H_{22}N_2O_{41}$ gab. Endlich wurde versucht, durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen von gepulvertem neutralen salpeters. Zink im Luftbade ein basisches Salz herzustellen, und doch wurden hier nur zweifelhafte Resultate erhalten.

Nachdem Vf. noch einiger Versuche gedacht hat, die er zur Erzeugung basisch schwefels. Zinksalze angestellt hat, geht er zu theoretischen Betrachtungen über, worin er seine Ansicht, dass die basischen Salze als Molecularverbindungen von neutralem Salz und dem Oxydhydrat oder Oxyd zu betrachten sind, motivirt. (Mitth. aus Hilger's Laborat. von Hilger u. Nies, Würzburg 1873. 11.)

**Notizen über das Galvanisiren des Eisens**, von F. A. Thum. Die praktische Einführung eines schützenden Ueberzuges von metallischem Zink auf Eisen wird dem Engländer H. W. Crowfurd zugeschrieben; wenigstens erhielt derselbe nach dem Repertory of Patent inventions im Jahre 1837 ein Patent auf eine Methode für diesen Zweck, welche von dem gegenwärtig allgemein in Anwendung befindlichen Verfahren wenig abweicht. Man hat in neuerer Zeit, namentlich von amerikanischer Seite, die Priorität des englischen Erfinders angefochten; unbestreitbar ist jedoch, dass England vor allen anderen Ländern von der Erfindung bis zur Stunde den bei Weitem ausgedehntesten Gebrauch gemacht hat. In den meisten grösseren Industriestädten Englands giebt es Etablissements, die sich vorzugsweise nur mit dem Verzinken des Eisens beschäftigen u. dies dürfte wohl als der beste Beweis für den praktischen Werth des Zinküberzuges als Schutzdecke auf Eisen gelten. In Deutschland war und ist dagegen das allgemeine Urtheil dem Galvanisiren nicht günstig gestimmt, seine Anwendung ist hier noch immer eine äusserst beschränkte und das dabei übliche Verfahren vielfach unbekannt. Der in England gebräuchliche Process ist folgender.

Die Gegenstände, auf welche man das Galvanisiren anwendet, sind, Guss- und Schmiedeeisen eingeschlossen, ausserordentlich mannichfaltig, hauptsächlich aber empfiehlt es sich für solche welche auf die Dauer der Atmosphäre und deren oxydirender Einwirkung ausgesetzt werden. Man kann für solche Gegenstände die Vortheile des Zinküberzuges nicht durch Lack- oder Oelfarben-Anstrich ersetzen, selbst wenn vor Auftragen des letzteren die Oberfläche des Eisens vollkommen gereinigt worden ist, da die ungleiche Ausdehnung beider Körper bereits nach kurzer Zeit zu Undichtigkeiten und damit zur Abblätterung des Ueberzuges führt. Auf galvanisirtem Eisen haftet hingegen der Anstrich dauernd, da die Oxydschichten des Zinks sich nicht wie beim Eisen vom Metalle ablösen. Man galvanisirt ferner solche Gegenstände, welche, wie z. B. aus Schwarzblech zusammengenietete Eimer und Röhren, durch den Zinküberzug erst ihre Dichtheit oder Löthung erhalten. Um die Oberfläche der zu galvanisirenden Eisengegenstände zur chemischen Verbindung mit dem Zink zu befähigen, ist es nothwendig, sie rein herzustellen. Bei Gussstücken ist vor Allem der etwa noch anhaftende Formsand durch Bürsten zu entfernen. Ist die Oberfläche nicht völlig frei von Fett, Lack etc., welche die Einwirkung der Säure während der einleitenden Operation des Beizens hindern würden, so müssen die Gegenstände erhitzt, resp. geglüht werden, um jene organischen Substanzen zu zerstören.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

April 9

No. 10. **Chemisches** 10. März 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure, von C. Neubauer. — Kleine Mittheilungen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**K. Puschl,** Ueber die *Volumveränderung des Kautschuks durch Wärme.* Nach den Versuchen von Schmulewitsch dehnt sich unbelastetes Kautschuk beim Erwärmen aus, stark belastetes aber zieht sich beim Erwärmen zusammen und bei einer gewissen mittleren Belastung bewirkt eine Veränderung der Temperatur weder eine Ausdehnung noch eine Zusammenziehung. Der Vf. der vorliegenden Notiz ist nun der Ansicht, dass die Dichtigkeit des Kautschuks im letztgenannten Falle, wo dessen thermischer Ausdehnungscoëfficient Null ist, entweder ein Maximum oder ein Minimum sein müsse. Aus theoretischen Gründen sei aber zu schliessen, dass die Elasticität eines Körpers in einem Maximum seiner Dichtigkeit mit der Temperatur zunehme, in einem Minimum der Dichtigkeit hingegen bei steigender Temperatur abnehme; nachdem die Versuche von Exner für das Kautschuk eine Verminderung der Elasticität durch Erhöhung der Temperatur constatirt haben, schliesst demgemäss der Vf., dass die Dichtigkeit dieses Körpers unter den Umständen, wo sein Ausdehnungscoëfficient Null wird, ein Minimum sei. Das bezügliche Verhalten des Kautschuks liesse sich dann in die folgenden, theilweise erst experimentell zu bestätigenden Sätze zusammenfassen: 1. Das Kautschuk ist ein Körper, dessen Dichtigkeit bei einer gewissen Temperatur ein Minimum wird. 2. Die Temperatur dieses Minimums wechselt mit der mechanischen Drehung und liegt um so tiefer, je stärker diese Drehung ist. 3. Bei dem unbelasteten Kautschuk ist die Temperatur des Dichtigkeitsminimums höher als die gewöhnliche, es nähert sich daher demselben beim Erwärmen und sein Ausdehnungscoëffiicient ist positiv, wird aber bei steigender Temperatur immer kleiner. 4. Bei dem stark gedehnten Kautschuk ist die Temperatur des Dichtigkeitsminimums tiefer als die gewöhnliche, sein Ausdehnungscoëfficient ist daher schon bei letzterer negativ und nimmt numerisch mit der Temperatur ab. (Wien. Akad.-Ber. 1875. 1.)

**W. M. Watts,** *Kohlenstoff und Kohlenwasserstoff im Spektroskope.* (Philos. Magaz. [4] **49.** 104.)

**Attfield,** Notiz über das *Spectrum des Schwefelkohlenstoffes.* (Philos. Magaz. [4] **49.** 106.)

**A. L. Holz,** Untersuchung über *Stahlmagnete.* (Pogg. Ann. **154.** 67.)

**K. Antolik,** Das *Gleiten elektrischer Funken.* (Pogg. Ann. **154.** 14.)

**F. Kohlrausch** und **O. Grotian,** Das *elektrische Leitungsvermögen der Chloride von den Alkalien und alkalischen Erden*, sowie der *Salpetersäure* in wässerigen Lösungen. (Pogg. Ann. **154.** 1.)

**P. Riess,** Ueber das *Spiel der Elektrophormaschine* und die Doppelinfluenz. (Pogg. Ann. **153.** 534.)

**E. H. v. Baumhauer,** Ueber einen *Universal-Meteorographen* für Solitär-Observatorien. (Pogg. Ann. **154.** 37.)

**P. Schreiber,** Ueber *Aneroidbarometer* u. Prüfung derselben. (Pol. J. **215.** 36.)



D'

## 2. Allgemeine Chemie.

**S. E. Phillips**, Ueber *condensirte Radicale*. (Chem. N. **31**. 47.)

**H. C. Dibbits**, Ueber die *Dissociation der Ammoniumsalze* in wässeriger Lösung. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 395; C.-Bl. 1872. 370.)

**Lecoq de Boisbaudran**, Ueber das *moleculare Gleichgewicht der Chromalaunlösungen*. Antwort auf eine Notiz von Gernez, C.-Bl. 1875. 18. (C. r. **80**. 393.)

**De Luynes**, Ueber die Darstellung *organischer, praktisch nutzbarer Substanzen* auf künstlichem Wege. Vortrag gehalten in der Societ. d'encour. (Bull. de la soc. d'enc [3] **2**. 62.)

**F. W. Clarke**, Ueber die *Molecularwärme gleichartiger Verbindungen*. Man nimmt in der Regel an, dass gleichartige Verbindungen auch eine gleichartige Molecularwärme haben; nach dem Vf. ist dies nur annähernd richtig. Durch vergleichende Untersuchungen von ungefähr 20 Reihen gleichartiger Verbindungen hat Cl. gefunden, dass die Molecularwärme mit dem Moleculargewichte langsam zunimmt, obgleich in sehr verschiedenem Verhältnisse. (L'Inst. 1875. 29.)

**F. W. Clarke**, Ueber das *Molecularvolumen des Krystallwassers*. Es ist von Wichtigkeit, genaue Unterscheidungszeichen für das Krystallwasser und das Hydratwasser zu erlangen. Nach der Ansicht des Vfs. können solche durch ein eingehenderes Studium der verschiedenen Hydrate erlangt werden. Wenn man das Molecularvolumen des Wassers in festem Zustande, d. h. als Eis, bestimmt, so findet man 19,6. Sobald sich Wasser mit einem Körper zu einem Hydrate oder einem krystallinischen Salze verbindet, tritt eine Contraction ein, und hierbei zeigen sich bemerkenswerthe Resultate. Cl. hat 30 Salze untersucht und gefunden, dass in jedem Falle das Molecularvolumen des Krystallwassers ungefähr 14 ist; bei dem Hydratwasser dagegen zeigt sich eine gleiche Regelmässigkeit nicht. Er schliesst daraus, dass, wenn sich Wasser mit einem wasserfreien Salze zu Krystallwasser verbindet, alle Condensation nur dem Wasser zuzuschreiben ist, während das Molecularvolumen des Salzes selbst unverändert bleibt. (L'Inst. 1875. 29.)

**J. H. Gladstone** und **A. Tribe**, *Elektrolyse von Metallchloriden*. Durch Einwirkung von metallischem Kupfer auf eine Lösung von Kupferchlorid entsteht unlösliches Kupferchlorür. Als die Vff. einen Streifen Platinblech mit einem solchen aus Kupferblech mit einander verbanden und in die Lösung brachten, setzte sich das unlösliche Kupfersalz auf dem Platin ab. Indem sie dieses Resultat der elektrolytischen Wirkung eines schwachen Stromes zuschrieben, versuchten sie die Einwirkung eines Zinkplatinwasserelementes unter Anwendung von Platinelektroden auf Kupferchlorid (2 bis 10 p. c.). In diesem Falle trat Kupferchlorür an der negativen Elektrode auf u. Chlor an der positiven. Der Strom eines Grove'schen Elementes lieferte während der ersten Minuten gleichfalls Kupferchlorür, nachher aber metallisches Kupfer. Eine Zinkplatinplatte gab auf dem Platinkupferchlorür und an den Rändern derselben metallisches Kupfer. Bei Anwendung eines Magnesiumplatinelementes wurde eine grössere Menge von Kupfer erhalten. Vollständig übereinstimmende Resultate lieferten die Versuche mit Quecksilber und Eisenchlorid. (Chem. N. **31**. 49.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Rich. Gedeffroy**, Einige neue *Salze und Reactionen des Cäsiums und Rubidiums*. (Ber Chem. Ges. **8**. 9.)

**Lecoq de Boisbaudran**, Ueber die *Löslichkeit des Gypses in Wasser*. (Ann. Chim. Phys. [5] **3**. 477.)

**A. Terreil**, Neues Verfahren zur *Darstellung reinen schwefelsauren Nickels* aus dem käuflichen Nickel ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Seit einiger Zeit findet das Nickel in der Galvanoplastik eine immer ausgedehntere Anwendung, und daher ist die Beschaffung grosser Quantitäten reiner Nickelsalze zu einem Bedürfnisse geworden. Das käufliche Nickel, welches man ausschliesslich zum Vernickeln benutzt, ist eine Legirung von Nickel, Eisen und Kupfer, welche ausserdem geringe Mengen von Arsen enthalten; der Nickelgehalt variirt zwischen 40 und 90 p. c. Um daraus das reine Nickelsalz zu gewinnen, behandelt man die Lösung der Legirung zuerst zur Abscheidung des Kupfers und Arsens mit Schwefelwasserstoff; dann schlägt man das Eisen nach Ueberführung desselben in Oxyd durch Ammoniak nieder und erhält schliesslich ein Ammoniaknickelsalz, welches man leicht aus der Flüssigkeit gewinnt. Vf. schlägt statt dieses Verfahrens ein anderes vor, bei welchem man die Anwendung des Schwefelwasserstoffes und des Ammoniaks umgeht und welches in vortheilhafter Weise unmittelbar reines schwefels. Nickel liefert. Das Verfahren besteht aus vier Operationen: Auflösen des Nickels in Säuren; Niederschlagen des Kupfers durch Eisen; Oxydation des Eisens und Umwandlung der Metalle in Sulphate; endlich Niederschlagen des Eisens durch kohlens. Baryt und Krystallisation des schwefelsauren Nickels.

1. *Operation.* Man löst das Nickel in seinem 7—8 fachen Gewichte Königswasser und verdampft zur Trockne; darauf nimmt man den Rückstand mit Wasser (5 Mal so viel als das angewandte Metall betrug) auf, wobei etwas arsens. Eisen ungelöst bleibt, welches man durch Filtriren trennen kann, dessen Gegenwart aber die folgenden Operationen nicht stört. — 2. *Operation.* Man bringt in die erwärmte Lösung metallisches Eisen (ungefähr das gleiche Gewicht des angewendeten Nickels und am besten in Form kleiner Stücke zur Vermehrung der Oberfläche) und agitirt von Zeit zu Zeit, um das Kupfer, welches sich auf den Eisenstücken abgelagert hat, zu vertheilen. Die Abscheidung des Kupfers erfolgt sehr rasch und man erkennt die Vollendung des Processes, sobald ein in die Flüssigkeit getauchter blanker Eisendraht ungefärbt und glänzend bleibt. Hierauf decantirt man die Lösung auf ein Filter, wäscht den Rückstand mehrere Male ab und sammelt den Niederschlag auf einem Siebe, durch welches man das feinpulverige Kupfer reibt, die Eisenstücke aber zurückbehält. — 3. *Operation.* Die vom Kupfer abgegossene Lösung enthält jetzt nur noch Nickel und Eisen, letzteres aber in Form von Oxydul. Man verwandelt dasselbe deshalb in Oxyd und zwar entweder durch Chlorgas oder durch Salpetersäure. Nach vollendeter Oxydation verwandelt man beide Metalle in Sulphate, indem man zur Flüssigkeit conc. Schwefelsäure (2 Mal so viel, als das angewendete Nickel betrug) zusetzt und zur Trockne eindampft, um die Chlorwasserstoff- u. die Salpetersäure zu entfernen. Der trockne Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, welches die Sulphate des Eisens und Nickels löst, aber in der Regel einen Theil des Eisens als unlösliches basisches Sulphat zurücklässt, welches man beseitigt. — 4. *Operation.* Man versetzt nun die Lösung mit frisch gefälltem kohlens. Baryt, welcher das Eisen als Oxyd niederschlägt und zu gleicher Zeit die dadurch frei gewordene Schwefelsäure bindet, ohne doch das Sulphat des Nickels zu zersetzen; die letzten Spuren von Arsen, welche noch in der Flüssigkeit enthalten sein können, werden zugleich mit dem Eisenoxyde gefällt. Am besten verfährt man hierbei so, dass man die in einem geringen Ueberschusse anzuwendende Menge des kohlensauren Baryts nach u. nach der Flüssigkeit zusetzt und dieselbe etwa auf 50—60°, doch nicht höher, erhitzt. Die Fällung ist vollendet, wenn neu zugesetztes Carbonat kein Aufbrausen mehr bewirkt und sich nicht mehr mit braunem Eisenoxyde bedeckt. Nach dieser letzten Reaction enthält die Lösung nur noch reines schwefels. Nickel; man filtrirt und dampft bis zur Krystallhaut ein, wonach beim Abkühlen das reine Sulphat in Krystallen anschiesst. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23**. 6.)

**L. Smith**, *Magnetische Anomalie des Eisenoxydes.* Vf. hat sich schon längere Zeit mit dem Studium der magnetischen Eigenschaften des Eisenoxydes beschäftigt, welches man bei der Analyse von Meteorsteinen erhält, wobei er gewisse Eigenthümlichkeiten beobachtete. In Fortsetzung dieser Untersuchungen hat sich ihm jetzt Folgendes ergeben: 1. Das künstliche Eisenoxydhydrat, getrocknet bei niedriger Temperatur, wird durch den Magnet schwach angezogen, verliert aber diese Eigenschaft bei Rothglühhitze und darunter. 2. Das auf gewöhnliche Weise durch Auflösung von Meteoreisen dargestellte und bei niederer Temperatur getrocknete Eisenoxyd verhält sich wie gewöhnliches Eisenoxyd, nur mit dem Unterschiede, dass es dauernd magnetisch wird, wenn es auf 400° bis Rothglühhitze erhitzt wird. 3. Das gewöhnliche Eisenoxyd, mit Nickel oder Kobalt oder beiden gemischt, zeigt dieselben magnetischen Eigenschaften wie das meteorische Eisenoxyd. 4. Das Eisenoxyd aus Meteoreisen, völlig frei von Nickel und Kobalt, entspricht in seinem magnetischen Verhalten dem gewöhnlichen Eisenoxyde. 5. Das Eisenoxyd, welches man aus einer mit Kupfer versetzten Eisenlösung erhält, verhält sich wie das aus Meteoreisen. 6. Das mit Mangan, Gold, Platin, Zink oder Cadmium gemischte Eisenoxyd unterscheidet sich in magnetischer Beziehung nicht von dem reinen Eisenoxyde. Welches die Ursache dieses verschiedenartigen Verhaltens des Eisenoxydes ist, sobald man es mit den Oxyden von Nickel, Kobalt u. Kupfer mischt, lässt sich zur Zeit nicht sagen. (C. r. **80**. 301.)

## 4. Organische Chemie.

**T. Carnelley**, Einwirkung von *Schwefelkohlenstoff und Alkoholdämpfen auf rothglühendes Kupfer.* Hierbei entstanden Aethylen, Acetylen, Methan, Wasserstoff und Kohlenoxysulphid, nicht, wie erwartet wurde, Pentan. (Chem. N. **31**. 38.)

**V. Meyer**, Ueber die *Zersetzung des Nitroäthans* beim Erhitzen mit conc. Schwefels. in Essigsäure und Hydroxylamin. Bemerkungen zu Geuther's Abhandlung C.-Bl. 1875. 98. (Ber. Chem. Ges. **8**. 29.)

**W. Lossen**, Vorläufige Mittheilung in Bezug auf einen Gegenstand, über welchen vor Kurzem Meyer und Lecco (C.-Bl. 1875. 67) berichtet haben. (Ber. Chem. Ges. **8**. 47.)

**Eug. Demole**, Ueber *primäres Isonitrobutan.* (Ann. Chem. Pharm. **175**. 142; C.-Bl. 1874. 467.)

**R. Fittig** und **A. Schrohe**, *Ueberführung des Allylens in Mesitylen.* Reines Allylen (aus Propylenbromür mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler bereitet und mittels der Kupferverbindung gereinigt) wird von conc. Schwefelsäure in sehr grosser Menge unter

Freiwerden von Wärme verschluckt und es entsteht eine braungelb gefärbte Flüssigkeit. Dadurch, dass man die Schwefelsäure in mehrere, mit einander verbundene Kaliapparate vertheilt, lässt sich leicht und ohne Verlust eine mit dem Gase vollständig gesättigte Säure erhalten. Verdünnt man diese mit wenig Wasser und unterwirft sie darauf der Destillation, so beobachtet man den Geruch und alle sonstigen Erscheinungen, welche bei der Darstellung des Mesitylens aus Aceton auftreten u. man erhält ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat, von welchen die obere nahezu reines Mesitylen ist; wenigstens wurde daraus durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure eine feste Nitroverbindung erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Trinitromesitylen war. (Ber. Chem. Ges 8. 17.)

**Eug. Demole,** Einwirkung von *Aethylenbromür auf verdünnten Alkohol* bei Gegenwart der Essigäther des Glykols. Vor Kurzem (C.-Bl. 1874. 356) hat Vf. mitgetheilt, dass, wenn man gleiche Moleküle Aethylenbromür und essigs. Kali bei Gegenwart von überschüssigem verdünnten Alkohol in Siedehitze auf einander einwirken lässt, man nur Glykol, kein Monacetin erhält u. zwar ungefähr die Hälfte von dem angewendeten Aethylenbromür. Vf. fügt hinzu, dass sich dabei auch noch eine kleine Menge von Bromhydrin (mitunter Bromacetin bildet, welche ihrer Geringfügigkeit wegen leicht zu übersehen ist. In der genannten Arbeit ist ferner gezeigt worden, dass, wenn man weniger als die angegebene Menge $C_2H_4Br_2$ anwendet, kein Glykol, sondern Monacetin entsteht. Um diese Reaction zu erklären, hat Vf. angenommen, dass zuerst 2 Mol. des Bromacetins durch Einwirkung des entstandenen Diacetins auf das Aethylenbromür entstehen:

$$C_2H_4Br_2 + C_2H_4(C_2H_3O_2)_2 = 2C_2H_4\left\{\begin{matrix}Br\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.$$

und dass sich dann dieses Bromacetin mit Alkohol in Glykoläthylenbromür u. Essigäther spaltet:

$$2C_2H_4\left\{\begin{matrix}Br\\OC_2H_3O\end{matrix}\right. + 2C_2H_5OH = C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + C_2H_4\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right. + 2C_2H_5O.C_2H_3O.$$

Wie sich indess ergeben hat, findet eine solche Spaltung des Bromacetins nicht statt. Trotzdem aber entstehen wirklich bei der Reaction von $C_2H_4Br_2$ auf $C_2H_3KO_2$ (in gleichen Molek. Glykol, Aethylenbromür und ein wenig Bromhydrin. Wenn man verdünnten od. mässig conc. Alkohol anwendet, so ist das Endresultat dasselbe. Mit Alkohol von 91 p. c. vollendet sich die Reaction in 18 Stunden; mit Alkohol von 80 p. c. dauert sie etwa 40 Stunden, aber die Endproducte sind dieselben. Mit absolutem Alkohol dagegen tritt sie nicht ein, d. h. es bildet sich hierbei nur Monacetin und kein Glykol. Wenn man aber gleiche Moleküle von Bromür und Acetat mit Alkohol kocht, so findet man nach etwa 18 Stunden immer Glykol vor, welches auch die Stärke des Alkohols gewesen sein mag. Zwischen dem $C_2H_4Br_2$ und $C_2H_4(C_2H_3O_2)_2$ findet bei Abwesenheit von Alkohol keinerlei Reaction statt, selbst wenn man die beiden Körper 18 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das Diacetin (186—188°) mit verdünntem Alkohol 18 Stunden lang erhitzt verwandelt sich gänzlich in Monacetin (180—182°), Essigäther und Essigsäure. Das mit Bromwasserstoff gesättigte Diacetin geht bei 80° in Bromacetin über, ganz so, wie auch für das Monacetin beobachtet wurde. Das Bromacetin mit verdünntem Alkohol gekocht giebt Essigäther und Bromhydrin. Das Bromhydrin wird durch Kochen mit verdünntem Alkohol nicht verändert. Gleiche Moleküle $C_2H_4Br_2$ und $C_2H_3KO_2$ mit 80proc. Alkohol 12 Stunden lang erhitzt geben Monacetin u. Aethylenbromür Diese Versuche dienen zur Erklärung der beschriebenen Reaction, namentlich zeigt der letztere deutlich, dass die erste Phase in einer Umwandlung der Hälfte des Bromürs in Monacetin besteht. Es ist wahrscheinlich, dass dieses Monacetin sich nach folgenden Gleichungen bildet:

$$C_2H_4Br_2 + 2C_2H_3KO_2 + 2H_2O = KBr + C_2H_4\left\{\begin{matrix}Br\\OC_2H_3\end{matrix}\right. + C_2H_3KO + 2H_2O$$

$$C_2H_3KO_2 + C_2H_4Br.OC_2H_3O + 2H_2O = O_2H_4(C_2H_3O_2)_2 + KBr + 2H_2O$$

$$C_2H_4(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O = C_2H_4(OH)OC_2H_3O + C_2H_4O_2.$$

Hiernach ist es das Wasser und nicht die Essigsäure, welche das Diacetin in Monacetin umwandelt. Nichts desto weniger findet man bei Anwendung von viel Essigsäure immer auch ein wenig Essigäther. Da bei der Reaction beide Moleküle von $C_2H_4Br_2$ und $C_2H_4(OH)OC_2H_3O$ aufeinander einwirken und da die Menge des Glykols, welche man erhält, sowohl 188 Thln $C_2H_4Br_2$, als auch 104 Thln. $C_2H_4.OH.OC_2H_3O$ entspricht, so ist es unmöglich, von vornherein zu entscheiden, ob der Glykol von dem $C_2H_4Br_2$ oder $C_2H_4(OH)OC_2H_3O$ stammt. Vf. hat diese Frage dadurch zu lösen versucht, dass er anstatt Aethylenbromür Amylenbromür anwendete. Allein das letztere mit Alkohol und Aethylenmonacetin erhitzt, giebt weder Amylglykol noch Aethylglykol; es entsteht viel Amylen und ausserdem mehrere schwer zu charakterisirende Verbindungen. Beinahe ebenso verhalten sich Aethylenbromür und Amylendiacetin. Carius hat durch Erhitzen von Aethylenbromür u. Wasser auf 150—160° Aldehyd und Bromwasserstoffsäure erhalten. Vf. ist weit entfernt zu glauben, dass diese Reaction in

offenen Gefässen und schon bei 80° und in irgendwie wahrnehmbaren Umfange eintreten könne, aber gleichwohl genügt die Zersetzung von einem einzigen Tausendstel Acetylbromür, um die Entstehung des Glykols sehr wahrnehmbar zu machen. Nehmen wir daher an, dass eine geringe Menge von Bromwasserstoffsäure entstanden sei, so würde diese sofort von dem Monacetin (oder dem Diacetin) absorbirt werden und dasselbe in Bromacetin umwandeln. Das Bromacetin würde dann mit Alkohol Bromhydrin geben; letzteres wird durch 80proc. Alkohol nicht zersetzt. Denn wie kann ein Körper sich unter den Umständen bilden, unter denen er zerfällt? Die Bromwasserstoffsäure verwandelt den Alkohol zu leicht in Bromhydrin, als dass dieses sich ohne Weiteres wieder in Bromwasserstoff u. Glykol spalten sollte. Anders aber würde sich die Sache verhalten, wenn die entstehende Bromwasserstoffsäure sogleich durch einen anderen Körper absorbirt wird, und dies ist hier der Fall. Man hat eine sehr kleine Menge Bromwasserstoffsäure mit einer grossen Menge Monacetin gemischt. Das Monacetin absorbirt den Bromwasserstoff mit einer grossen Leichtigkeit. Daher kann sich das Bromhydrin durch Wasser in Glykol u. Bromwasserstoffsäure spalten, weil letztere in dem Maasse, wie sie entsteht, durch das Monacetin immer wieder absorbirt wird. Das hierdurch sich bildende Bromacetin seinerseits verwandelt sich in Bromhydrin und durch Vermittelung eines dritten Moleküls Monacetin geht letzteres in Glykol u. Bromwasserstoff über und so fort, bis kein Monacetin mehr vorhanden ist. In diesem Augenblicke muss nothwendig in der Flüssigkeit eine gewisse Menge Bromhydrin noch vorhanden sein, welche sich wegen der Abwesenheit des Monacetins nicht zersetzen kann. Hieraus folgt, dass die ganze Quantität des Monacetins durch Vermittelung einer ausserordentlich kleinen Menge von Bromwasserstoff in Glykol umgewandelt werden kann. Die Bromwasserstoffsäure spielt daher bei dieser Reaction beinahe dieselbe Rolle wie die Schwefelsäure bei der Aetherification. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, hat Vf. die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Monacetin zu verhindern gesucht. Zuerst liess er 18 Stunden lang Bromäthylen und moleculares Silber auf 80proc. Alkohol bei Siedehitze einwirken. Es hatte sich Bromsilber gebildet und ein Theil des Bromürs war vevschwunden. Darauf erhitzte er unter denselben Umständen einen grossen Ueberschuss von Silber mit 80procent. Alkohol und gleichen Molekülen von $C_2H_4Br_2$ und $C_2H_4(OH)OC_2H_3O$. Als Producte dieser Reaction erhielt man Aethylenbromür und ein wenig Bromhydrin, ferner ein wenig Glykol und sehr viel unverändertes Monacetin. Hieraus folgt, dass wenn das Silber auch nicht absolut die Entstehung von Bromhydrin hat verhindern können, doch diese Reaction hinreichend verzögert worden ist, um den Einfluss der Bromwasserstoffsäure zu constatiren. Ein zweiter Versuch bestand darin, dass man ausserordentlich wenig $C_2H_4Br_2$ mit viel Monacetin und Alkohol erhitzte. Es wurden noch Spuren von $C_2H_4Br_2$, ein wenig Bromhydrin und viel reines Glykol, doch kein Monacetin wieder gefunden. Endlich bestand ein dritter Versuch darin, dass sehr wenig Bromhydrin und Monacetin mit Alkohol zur Reaction gebracht wurden. Nach 18stündigem Sieden fand man Bromhydrin und Glykol, aber kein Monacetin wieder. (Bull. soc. chim. Par. [N.S.] **23**. 8.)

**J. Kanonnikoff** und **Al. Saytzeff**, Neue *Synthese des secundären Blutylalkohols*. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 374; C.-Bl. 1875. 50.)

**G. Wagner** und **A. Saytzeff**, Synthese des *Diäthylcarbinols*, eines neuen Isomeren des Amylalkohols. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 351; C.-Bl. 1874. 213.)

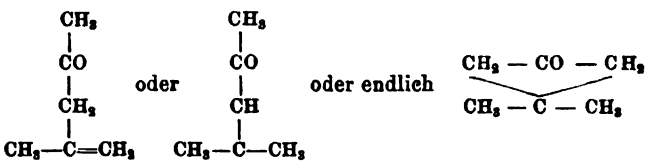
**J. Uppenkamp**, Beitrag zur Kenntniss der *Derivate des secundären Hexylalkohols*: Hexylsulphocyansäureäther, Hexylsenföl, Hexylamin. (Ber. Chem. Ges. **8**. 55.)

**O. Jacobsen**, Ueber eine *krystallisirte Modification des Dichloraldehyds*. Dieselbe wird neben gewöhnlichem Dichloraldehyd erhalten, wenn man Dichloracetal mit etwa der fünffachen Menge kalter gewöhnlicher Schwefelsäure mischt, die dadurch entstehende Masse zuerst mit Wasser, dann mit verdünntem Weingeist auswäscht, in wenig heissem Alkohol löst u. die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt. Vf. nennt diese Modification *Parachloraldeyhd*. (Ber. chem. Ges. **8**. 87.)

**W. Heintz**, Verhalten des *salzsauren Diacetonamins in der Hitze*. Bei den vielfältigen Versuchen mit dem Diacetonamin und seinen Verbindungen hat Vf. häufig, wenn dabei Zersetzung eintrat, die Bildung eines Oels beobachtet, welches er für Mesityloxyd hielt (C.-Bl. 1874. 374). Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme fehlt indess noch, ungeachtet ganz neuerdings Sokoloff u. Latschinoff (C.-Bl. 1874. 755) ebenfalls sich dahin äussern, dass bei Zersetzung der Salze des Diacetonamins durch Basen sich Mesityloxyd und Ammoniak bilde. Da diese Chemiker Beweise hierfür nicht gegeben haben, so theilt Vf. die von ihm schon längst ermittelten diesen Gegenstand betreffenden Thatsachen mit, um die bisher bewiesenen endgültig festzustellen. Zu seinen Versuchen hat er salzs. Diacetonamin verwendet, welches bei gelinder Hitze im Luftbade der Destillation unterworfen wurde. Schon bei 130 bis 140° C. destillirt eine farblose Flüssigkeit über. Die Temperatur wurde endlich bis 180° gesteigert. Der braune Rückstand in der Retorte enthält eine grosse Menge Salmiak, der beim Auskochen mit absolutem Alkohol fast weiss zurückbleibt. Eine andere Basis konnte darin nicht aufgefunden werden. Durch Natronlauge entwickelt sich daraus Ammoniak u. der Geruch der Mischung geht auch beim Verdunsten nicht in einen andersartigen über. Es ist ihm

nicht gelungen, aus der fast schwarzgefärbten alkoholischen Lösung eine basische Substanz oder eine Verbindung derselben im reinen Zustande abzuscheiden. Die Menge derselben war auch nicht bedeutend. Eine Basis war entschieden noch vorhanden. Denn nach dem Verdunsten des Alkohols blieb ein zwar nicht krystallisirbarer Rückstand, der aber mit verdünnter Natronlauge geschüttelt alkalische Dämpfe ausstiess und an Aether den ganzen färbenden Stoff abgab. Die Aetherlösung liess sich durch Thierkohle nicht entfärben und durch Schütteln mit Säuren ging der Farbstoff wieder ganz in die wässerige Lösung über. Der Aether war nur blassgelb gefärbt. Die salzsaure Verbindung dieser Base zeigte sich hygroskopisch. Es gelang nicht, ein Platinsalz daraus zu erhalten, dessen Eigenschaften eine nähere Untersuchung möglich gemacht hätten. Ebenso vergeblich waren die Versuche, ein krystallisirbares schwefelsaures oder oxalsaures Salz darzustellen. Die Basis selbst schied sich aus dem salzsauren Salze durch conc. Natronlauge als eine halbfeste, klebrig zusammenballende Masse aus, welche in eine für die Untersuchung brauchbare Form überzuführen ebenfalls nicht gelang. Das schwach gelblich gefärbte Destillationsproduct begann schon bei 60° C. zu kochen und eine nicht unbedeutende Menge Flüssigkeit ging über, bis der Kochpunkt 130° C. geworden war. Wasser nahm daraus einen merklichen Antheil auf und über der Wasserschicht sonderte scih ein öliger Körper ab. Dieser wurde zu dem Destillationsrückstande gethan und die wässerige Lösung der Rectification im Wasserbade unterworfen. Nach Entwässerung des erhaltenen Destillats mit geschmolzenem kohlens. Kali resultirte nach erneuerter Destillation im Wasserbade eine farblose, dünnflüssige, um 55 bis 60° C. destillirende Flüssigkeit, welche mit einer conc. Lösung von saurem schwefligs. Natron geschüttelt sich erwärmte u. Krystalle ganz von dem Aussehen des schwefligsauren Acetonnatrons absetzte. Die scharf ausgepressten Krystalle lieferten mit Sodalösung übergossen und destillirt eine wasserhelle, dünnflüssige, bei 56 bis 57° C. überdestillirende Flüssigkeit von reinem Acetongeruch. Eine Analyse dieses Acetons war versucht worden, aber durch einen unglücklichen Zufall resultatlos geblieben. Vf. glaubt aber, dass die angegebenen Thatsachen genügen, um zu beweisen, dass bei der Zersetzung des salzsauren Diacetonamins Aceton wieder gebildet wird. Die in der Retorte bei 130° C. zurückgebliebene Flüssigkeit, welche mit dem durch Wasser aus dem unter 130° C. übergegangenen Antheil Ausgeschiedenen gemischt war, wurde mit wenig Wasser mehrfach geschüttelt, dann mit Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Das Destillat roch durchaus wie Mesityloxyd. Die Hauptmasse ging zwischen 130 und 133° C. über und nach mehrfachem Fractioniren war der Kochpunkt ziemlich constant gleich 132° C. Mit saurem schwefligsauren Natron geschüttelt erwärmte sich die Flüssigkeit nicht, auch bildeten sich nicht Krystalle. Die Eigenschaften dieses Körpers sind ganz die des Mesityloxyds und in der That gelang es durch die Analyse den Beweis zu liefern, dass auch seine Zusammensetzung dem entspricht.

Die Bildung des Salmiaks und des Mesityloxyds ist leicht verständlich. Schwieriger ist es, die gleichzeitige Entstehung von Aceton zu erklären. Es ist nicht wohl anzunehmen, dass dieser Körper aus schon gebildetem Mesityloxyd durch Wasseraufnahme regenerirt worden sei, da bekanntlich umgekehrt das Aceton so leicht in Mesityloxyd übergeht. Wird aber unmittelbar aus dem salzsauren Diacetonamin beim Erhitzen Aceton erzeugt, so muss nebenbei entweder Propylenimid oder ein eigenartiges, mit dem schon bekannten isomeres Allylamin (Methylmethylencarbinamin) entstehen, je nachdem das zur Ergänzung der Gruppe $CN_2-CO-CH_3$ erforderliche Wasserstoffatom aus einer Methyl- oder aus der Amidgruppe des Restes hergenommen wird. Leider ist es dem Vf., wie schon oben erwähnt, bis jetzt nicht gelungen, die Natur der neben Salmiak im Rückstande von der Destillation verbliebenen salzsauren Verbindung auszumitteln. Die Bildung des Mesityloxyds aus dem Diacetonamin, dessen chemische Structur durch seine Bildungsweise allein schon fast feststeht, giebt ein Mittel, einen Schluss zu machen auf die Structur des Mesityloxyds. Es muss sein




Diese drei Formeln lassen sich auch aus der Bildungsweise des Mesityloxyds entwickeln, welche der mittleren nach Kekulé nur deshalb mehr Wahrscheinlichkeit giebt, weil bei denjenigen Synthesen, bei welchen zwei Moleküle kein Hydroxyl enthaltender Kohlenstoffverbindungen unter Ausscheidung eines Moleküls Wasser sich mit einander vereinigen, die sich in einem Molekül Wasser ausscheidenden Wasserstoffatome aus einem und demselben Methyl genommen werden.

Wird dieses als allgemein gültig festgehalten, so würde bei der Zersetzung des Diaceton-

amins in Mesityloxyd und Ammoniak der Wasserstoff, welcher das Amid in Ammoniak überführt, nicht aus einer intacten Methylgruppe, sondern aus dem Methylen entnommen sein. Es ist höchst wahrscheinlich, dass es sich als Regel herausstellen wird, dass, wenn bei einem solchen Zersetzungsvorgange ein Wasserstoffatom einer Combination entzogen wird, welche theils intacte, theils schon theilweise entwasserstoffte Methylgruppen enthält, die letzteren es sind, aus denen dieses Wasserstoffatom entnommen wird. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 252.) Noch ein Wort über die *Zersetzbarkeit des Diacetonamins*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 89.)

**N. Grabowsky**, Eigenschaften der *normalen Sulphobutylsäure* und ihrer Salze; Einwirkung der *Salpetersäure auf das normale Butylsulphid*. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 344. 348.)

**A. v. Grote** und **B. Tollens**, Ueber die bei *Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Säure (Levulinsäure)*. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 181; C.-Bl. 1874. 758.)

**K. Birnbaum** und **J. Koken**, Untersuchung einer *sauer reagirenden Flüssigkeit* aus dem Uebersteiger des Vacuumapparates einer *Rübenrohzuckerfabrik*. Diese Flüssigkeit enthielt Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Oxalsäure, theilweise an Ammoniak gebunden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 83.)

**Ad. Claus** und **Hörmann**, *Brenzweinsäure aus Jodallyl*. Claus hat früher (C.-Bl. 1872. 612) mitgetheilt, dass beim Behandeln von Jodallyl mit überschüssigem Cyankalium ein Dicyanid entsteht, welches durch Kochen mit Kalihydrat eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung der Brenzweinsäure entstehen lässt. Diese ist, wie die neueren Untersuchungen der Vff. ergeben haben, identisch mit der gewöhnlichen, längst bekannten Brenzweinsäure Arppe's. Bei dieser Gelegenheit theilen die Vff. eine Beobachtung mit, der zufolge auch die gewöhnliche Brenzweinsäure (ebenso wie die aus Jodallyl gewonnene) beim Erhitzen in Kohlensäure und Buttersäure zerfallen kann, was man bisher nur von der ihr isomeren Aethylmalonsäure wusste. (Ber. Chem. Ges. **8**. 100.)

**Ad. Claus** und **Hörmann**, Einwirkung von *Cyankalium auf organische Halogenverbindungen*. Das mit dem Chlorallyl isomere einfach gechlorte Propylen giebt mit Cyankalium in derselben Weise behandelt, wie das in der vorigen Mittheilung besprochene Jodallyl, keine Spur einer organischen Säure, sondern zersetzt sich unter Entwickelung eines gasförmigen Kohlenwasserstoffes, wahrscheinlich Allylen. — Analog verhält sich auch das sogen. Methylchloracetol, welches durch lange fortgesetztes Kochen ebenfalls unter Entwickelung gasförmiger Zersetzungsproducte (Kohlensäure und Allylen oder ein demselben nahe verwandter Kohlenwasserstoff) zerfällt. — Endlich erwähnt Claus, dass er in Gemeinschaft mit **Scheid** die Einwirkung von *Cyankalium auf Trichlorcrotonsäure*, resp. deren Aether, zu untersuchen begonnen habe. Vorläufig erwähnt er, dass auch diese Säure keiner directen Umsetzung ihrer Chloratome mit Cyankalium fähig ist, sondern dabei in Kohlens. und ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe zerfällt. Hieraus ergiebt sich, dass es auch in der Fettreihe nicht unter allen Umständen gelingt, aus halogenen Verbindungen auf dem Wege der Cyanirung Carboxylderivate mit höherem Kohlenstoffgehalte darzustellen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 101.)

**R. Fittig** und **A. Prehn**, Ueber die aus der *Citraconsäure entstehende Crotonsäure*. Durch Anlagerung von Salzsäure an Ita-, Citra- und Mesaconsäure erhielt Swarts gechlorte Brenzweinsäuren, von denen die Citra- und Mesaconsäure beim Kochen mit Kalilauge in crotons. Kalium übergingen. Es ist Swarts nicht gelungen, diese Crotonsäure zu isoliren. Die Vff. haben dies nun ausgeführt, indem sie das Product der Einwirkung von Salzsäure auf Citraconsäureanhydrid mit Natronlauge übersättigten, einmal aufkochten und dann die Flüssigkeit mit Schwefelsäure so lange unter Erneuerung des Wassers destillirten, als das Uebergehende noch sauer reagirte. Das so erhaltene Destillat gab nach der Neutralisation mit kohlensaurem Calcium beim Verdunsten zuerst ein in Wasser sehr schwer lösliches Calciumsalz, dann eine reichliche Menge eines leicht löslichen, in prächtigen, farblosen, zu Büscheln vereinigten breiten Nadeln krystallisirenden Salzes von der Zusammensetzung des crotonsauren Calciums. Um aus diesem die Säure zu erhalten, braucht man es nur mit verdünnter Salzsäure zu versetzen und auf 0° abzukühlen. Die Säure scheidet sich dann als eine völlig farblose Krystallmasse oft in sehr grossen, wohl ausgebildeten Prismen ab und kann durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, Abpressen und einmalige Destillation leicht rein erhalten werden. Aus der Mutterlauge wird durch Schütteln mit Aether eine weitere, nicht unbeträchtliche Menge der Säure erhalten. Die Analyse ergab die Formel $C_4H_6O_2$, doch zeigte die Säure ganz andere Eigenschaften wie diejenigen, welche von den drei bekannten Crotonsäuren angegeben sind. Sie krystallisirt aus Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in farblosen langen Prismen, deren Schmelzp. bei 16° liegt. Die geschmolzene Säure erstarrt sofort wieder, wenn die Temperatur unter ihren Schmelzpunkt (auf etwa 14°) sinkt und hat keine Neigung, bei niedriger Temperatur flüssig zu bleiben. Sie siedet bei 160,5° (Quecksilberfaden ganz im Dampfe). Bei der Destillation geht, besonders wenn die Säure nicht ganz rein ist, ein kleiner Theil in eine feste amorphe Substanz über, welche im Destillationsgefässe zurückbleibt. In Alkohol und Aether ist sie in jedem

Verhältnisse löslich. Ihr Silbersalz, $C_4H_5O_2Ag$, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und krystallisirt bald in kleinen compacten Krystallen. Schmelzendes Kalihydrat zersetzt diese Säure unter Bildung von Propionsäure, die durch die Eigenschaften und die Analyse des Silbersalzes nachgewiesen wurde. So verhält sich die *Methakrylsäure* von Frankland und Duppa, und die Vff. halten es für möglich, dass die Säure aus der Citraconsäure mit dieser identisch ist, obwohl Frankland und Duppa die Methakryls. als ein bei 0° nicht erstarrendes Oel beschreiben. Fittig lässt jetzt durch Paul grössere Mengen Methakrylsäure darstellen, um dieselbe genauer zu untersuchen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 19.)

**W. Kirchner** u. **B. Tollens**, Ueber den *Pflanzenschleim:* Quittenschleim, Leinsamenschleim, Flohsamenschleim. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 205.)

**U. Kreusler**, Ueber das *Verhalten des Rohrzuckers unter dem Einflusse des Lichtes.* Nach Raoult (C.-Bl. 1871. 757) erleidet Rohrzucker lediglich unter dem Einflusse des Lichtes eine theilweise Inversion. Vf. hat die Versuche wiederholt, aber durchaus negative Resultate erhalten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 93.)

**B. Tollens**, Notiz über *Parabansäurehydrat.* Nachdem Menschutkin (Ann. Chem. Pharm. **172**. 165) angegeben, dass es ihm nicht geglückt sei, nach der von Wagner und Tollens (C.-Bl. 1873. 247) beschriebenen Methode Parabansäurehydrat darzustellen, hat Vf. jene Versuche wiederholt und wieder dasselbe Resultat erhalten. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 227.)

**L. Medicus**, Zur Constitution der *Harnsäuregruppe.* (Ann. Chem. Pharm. **175**. 230.)

**Ad. Claus** und **Hermes**, Ueber einige neue *Sulphoharnstoffverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 41.)

**E. Baumann**, Ueber die Bildung des *Schwefelharnstoffes aus Cyanamid* und über die Verbindung desselben mit Chlorsilber. Leitet man trocknen Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von ganz reinem Cyanamid in wasserfreien Aether, so bleibt die Lösung zunächst klar; lässt man dieselbe, nachdem sie mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich in den ersten Stunden kein Schwefelharnstoff ab, nach 1—2 Tagen beginnt die Ausscheidung, aber stets, indem die Flüssigkeit gleichzeitig schwach gelb gefärbt wird, und vermehrt sich dann bei längerem Stehen, bis fast aller in der Flüssigkeit enthaltene Schwefelwasserstoff verbraucht ist. Auch durch Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoffe auf geschmolzenes Cyanamid entsteht dieselbe Verbindung. (Ber. Chem. Ges. **8**. 26.)

**H. Rotermund**, Ueber die Bildung von *Diphenylharnstoff aus Dibenzhydroxamsäure* und die *Ueberführung der Benzoësäure in Anilin.* (Ann. Chem. Pharm. **175**. 257; C.-Bl. 1873. 660 und 661.)

**F. Reuter**, Ueber *Monoäthylendinaphtyldiamin.* Diese neue Base entsteht durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Naphtylamin. Sie hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_7)_2(C_2H_4)NH_2$ und giebt mit Säuren leicht krystallisirbare Salze. (Ber. Chem. Ges. **8**. 23.)

**C. F. Kingzett**, *Oxydation ätherischer Oele.* Der bei der Berührung von atmosphärischem Sauerstoffe mit Terpentinöl auftretende heftig oxydirend wirkende Körper ist nach des Vfs. Untersuchungen wahrscheinlich ein organisches Peroxyd von der Formel $C_{10}H_{14}O_4$. Beim Erhitzen mit Wasser giebt dasselbe Wasserstoffsuperoxyd u. *Camphersäure*, $C_{10}H_{16}O_4$: $C_{10}H_{14}O_4 + 2OH_2 = C_{10}H_{16}O_4 + H_2O$. Zugleich scheinen sich hierbei Ameisensäure und Essigsäure zu bilden. (Chem. N. **30**. 272.)

**G. Hinrichs**, Ueber die *atomistische Structur der Moleküle des Benzols und Terebens.* (C. r. **80**. 47.)

**Weselsky**, Ueber einige *Diazoverbindungen aus der Phenylreihe.* In dem von dem Vf. früher beschriebenen *Diazoresorcin* lernte man eine der wenigen Diazoverbindungen kennen, welche direct aus Hydroxylverbindungen (Alkoholen) entstehen, während solche Verbindungen früher vorwiegend nur aus den Amidoverbindungen erhalten worden waren. Es ist darum von Interesse, zu constatiren, dass, wie Vf. nun weiter ermittelt hat, der Phenylalkohol selbst reichlich und mit grösster Leichtigkeit *Diazophenol* liefert, wenn man denselben in ätherischer Lösung mit salpetrigsaurem Gas behandelt. Gleichzeitig entstehen bei dieser Behandlung die beiden krystallisirten Mononitrophenole, und der Vorgang lässt sich, als in zwei Phasen verlaufend, ausdrücken durch:

$$\text{I. } \underbrace{C_6H_5.OH}_{\text{Phenol}} + 2N_2O_3 = \underbrace{C_6H_4N_2O}_{\text{Diazophenol}} + N_2O_5 + H_2O;$$

$$\text{II. } \underbrace{2C_6H_5.OH}_{\text{Phenol}} + N_2O_5 = \underbrace{2C_6H_4.NO_2.OH}_{\text{Nitrophenol}} + H_2O.$$

Das Diazophenol wird nach dieser Methode zunächst als (in Aether unlösliches) gut krystallisirtes salpetersaures Salz abgeschieden, aus welchem sich eine Reihe anderer vortrefflich krystallisirender Salze gewinnen lassen, die zu einem ausführlichen Studium dieser

bisher nur sehr unvollkommen gekannten Verbindung dienen sollen. Das eingeschlagene Verfahren wird sich voraussichtlich mit Erfolg noch auf eine grössere Anzahl ähnlicher Alkohole ausdehnen lassen, und die betreffenden Versuche mögen hiermit vorbehalten sein. Die ausführliche durch Zahlen belegte Abhandlung wird in kurzer Zeit der kaiserlichen Akademie in Wien überreicht werden können. Die vorliegende Notiz ist zunächst nur für die Wahrung der Priorität bestimmt. (Wien. Akad.-Ber. 1875. 9.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**P. Schützenberger,** Ueber eine eigenthümliche *Buttersäuregährung.* Die Untersuchungen von Lechartier u. Bellamy, über die alkoholische Gährung der Früchte (C.-Bl. 1874. 758) bestimmen den Vf., folgende von ihm in Gemeinschaft mit Quinquand schon vor zwei Jahren gemachte Beobachtung mitzutheilen. Wenn man eine 5prcc. Zuckerlösung in einem Ballon mit Stängeln von Elodea canadensis bei 20—30° unter Abschluss des directen Sonnenlichtes in Berührung lässt, so ist nach einigen Stunden der Zucker zum Theil invertirt; es treten bald zahlreiche Gasblasen auf, welche sich von der Oberfläche der Blätter entwickeln. Diese Gasentwicklung wird immer rascher und nach 8—10 Stunden gelingt es leicht, innerhalb 30 Minuten mehr wie 100 C.-C. des Gases zu sammeln, wenn die Masse der untergetauchten Pflanzen hinreichend gross war. Dieses Gas ist ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlensäure. Zugleich gewinnt die Flüssigkeit eine saure Reaction und nimmt dabei einen Geruch an wie ein Gemenge von Buttersäure und Buttersäureäther. Unterbricht man den Versuch nach 48 Stunden, sobald die Gasentwicklung langsamer wird, so kann man aus der Flüssigkeit durch Destillation und Uebersättigung des Destillates mit kohlens. Natrium reichliche Mengen butters. Natriums sammeln. Hiernach erleidet der Zucker ohne Zweifel eine Buttersäuregährung. Die Flüssigkeit, welche die Pflanze umgiebt, wird während der Gährung schwach opalescirend und nimmt das Aussehen einer sehr verdünnten Emulsion an. Die mikroskopische Untersuchung derselben zeigt nur die Gegenwart einiger Kügelchen von Alkoholhefe und Trümmer vegetabilischer Zellen. Nie konnte Vf. einen dem Buttersäureferment entsprechenden Organismus auffinden. Er gesteht indess ein, dass er in mikroskopischen Beobachtungen wohl nicht hinreichend geübt ist, um hieraus einen bestimmten Schluss auf die Natur der Gährung abzuleiten. Er hat deshalb versucht, die Frage auf andere Weise zu lösen. Wenn die Buttersäuregährung in dem vorliegenden Versuche durch Bakterien, die der Beobachtung entgangen sind, erregt worden ist, so ist es klar, dass sie in der von der Pflanze abgegossenen Flüssigkeit fortdauern muss. Dies findet aber nicht statt, denn die von der Pflanze getrennte Flüssigkeit entwickelt nachher nur noch eine ganz geringe Menge von Gas, während die Reaction sogleich wieder beginnt, sobald man sie in Berührung mit der Pflanze bringt. Ueberdies trat bei einigen Versuchen in der decantirten Lösung eine sehr lebhafte Alkoholgährung ein, wobei sich reichliche Mengen von Hefe entwickelten. Die Buttersäuregährung wird also durch eine specielle physiologische Function der Zellen von Elodea canadensis erregt. Diese Pflanze ist übrigens nicht die einzige, welche eine solche Erscheinung hervorruft; man beobachtet sie auch unter Anwendung verschiedener Süsswasserpflanzen und selbst von Meeralgen. Nach diesen Resultaten nimmt Vf. an, dass lebende Pflanzenzellen in Zuckerwasser gebracht auf den Zucker zuerst invertirend wirken und ihn dann in Buttersäure, Wasserstoff und Kohlensäure spalten. Die Alkoholgährung ist daher nicht die einzige Erscheinung dieser Art, wo die Wirkung der gewöhnlichen Hefe von lebenden Zellen grosser Pflanzen ausgeübt werden kann, sobald diese unter physiologisch abnorme Bedingungen gebracht werden. (C. r. **80.** 328.)

**Bergeron** und **L. L'Hôte,** Ueber die Gegenwart von *Kupfer im thierischen Organismus.* Die Versuche der Vff. haben ergeben, dass in der Leber und in den Nieren constant eine geringe Menge Kupfer vorkommt, welche auf die ganze Masse dieser Organe berechnet höchstens $2^1/_2$—3 Mgrm. beträgt, in der Regel aber 2 Mgrm. nicht erreicht. Dieses Kupfer wird offenbar durch die Nahrungsmittel zugeführt, welche aus den verschiedenen kupferhaltigen Geräthen, mit denen sie in Berührung kommen, immer etwas aufnehmen. Jedenfalls wird der grösste Theil des Metalls wieder ausgeschieden und nur ein kleiner Theil bleibt in einem noch nicht bestimmten Zustande in den gen. Organen zurück. (C. r. **80.** 268.)

# Ueber die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure,

von

C. Neubauer.

Die Erfahrung, dass sich die Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure künstlich darstellen lässt, und die Eigenschaft derselben, sich beim Erhitzen wieder in Carbolsäure und Kohlensäure zu spalten, führten H. Kolbe (Journ. f. prakt. Chem. [2] 10. 89) auf die Vermuthung, ob die Salicylsäure nicht ähnlich wie das Phenol antiseptisch wirke, d. h. Gährungs- und Fäulnissprocesse aufzuhalten oder gänzlich zu verhindern im Stande sei. Nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen hat sich diese Vermuthung vollständig bestätigt und scheint es mir daher von Interesse, das Verhalten der Salicylsäure den Weinhefenpilzen etc. gegenüber einer näheren Prüfung zu unterwerfen, da möglicher Weise die Weintechnik von dieser Eigenschaft der Salicylsäure Gebrauch machen kann, ja dieselbe vielleicht berufen ist, das leidige Schwefeln, womit in der Kellerwirthschaft so viel Unfug getrieben wird, aus der Weintechnik zu verbannen.

Wohl besitzen wir ja in der Carbolsäure ein vorzügliches Mittel, den Gähract aufzuhalten, Schimmel- und Pilzbildungen zu verhindern, allein der unangenehme Geruch und Geschmack derselben, sowie ihre giftigen Eigenschaften, verbieten ihre Verwendung in der Gährtechnik von selbst. Die Salicylsäure aber hat absolut keinen Geruch und in sehr starker Verdünnung auch kaum einen Geschmack, von giftigen Eigenschaften besitzt sie endlich keine Spur. Sollten sich also die gehegten Erwartungen bestätigen, so wäre der Weintechnik damit ein überaus werthvolles, lange gewünschtes Mittel geboten, Nachgährungen zu verhindern, Schimmelbildungen aus den Fässern ferne zu halten etc.

Die von mir mit chemisch reiner Salicylsäure angestellten Versuche sind nun folgende:

## 1. Versuchsreihe.

Am 30. October wurden je 50—100 C.-C. klar filtrirter und durch Erhitzen auf 65° C. haltbar gemachter Most in folgenden Verhältnissen mit Salicylsäure versetzt und darauf mit minimalen Mengen von Weinhefe beschickt.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nr. 1. | 100 | C.-C. Most erhielten | 0,00055 | Grm. | Salicylsäure |
| „ 2. | 100 | „ | 0,0011 | „ | „ |
| „ 3. | 50 | „ | 0,0011 | „ | „ |
| „ 4. | 50 | „ | 0,0022 | „ | „ |
| „ 5. | 50 | „ | 0,0033 | „ | „ |
| „ 6. | 50 | „ | 0,0044 | „ | „ |
| „ 7. | 50 | „ | 0,0055 | „ | „ |

Für je 1000 Liter Most berechnen sich also folgende Mengen von Salicylsäure:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nr. 1. | 5,5 | Grm. Salicylsäure | in 1000 | Liter |
| „ 2. | 11 | „ | „ | „ |
| „ 3. | 22 | „ | „ | „ |
| „ 4. | 44 | „ | „ | „ |
| „ 5. | 66 | „ | „ | „ |
| „ 6. | 88 | „ | „ | „ |
| „ 7. | 110 | „ | „ | „ |

50 C.-C. desselben Mostes wurden ohne Zusatz von Salicylsäure nur mit minimalen Hefenmengen versetzt und dienten zum Gegenversuche. Die Gährung trat in dieser Mostprobe, nachdem sich die zugesetzten Hefesporen durch Sprossung ent-

sprechend vermehrt hatten, in wenigen Tagen ein, während in allen anderen Gläsern, die einen Salicylsäurezusatz erhalten hatten, von einem Vermehren der Hefe und eintretender Gährung absolut nichts zu bemerken war.

Die Proben 1 und 2, in welchen 5,5 und 11 Grm. Salicylsäure auf 1000 Lit. Most vorhanden waren, zeigten jedoch nach 8—10 Tagen leichte Trübungen auf der Oberfläche und hatten sich am 14. Novbr., wo der Versuch unterbrochen wurde, mit einer faltigen Decke von Kahmpilzen überzogen. Gährung war auch hier nicht eingetreten, aber die vorhandene Salicylsäuremenge war doch nicht genügend, um jede Pilzvegetation auf die Dauer zu verhindern.

## 2. Versuchsreihe.

Zur Entscheidung der Frage, wie grosse Hefenmengen die Salicylsäure zu tödten oder in ihrer gährungserregenden Kraft aufzuhalten im Stande sei, wurde eine zweite Versuchsreihe am 17. Novbr. bei 16°R. Zimmerwärme angestellt. Die eingehaltenen Verhältnisse waren folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Nr. 1. | 50 C.-C. Most | erhielten | keine Salicylsäure |
| „ 2. | 50 | „ | 0,0006 Grm. Salicylsäure |
| „ 3. | 50 | „ | 0,0012 „ „ |
| „ 4. | 50 | „ | 0,0018 „ „ |
| „ 5. | 50 | „ | 0,0024 „ „ |
| „ 6. | 50 | „ | 0,0030 „ „ |
| „ 7. | 50 | „ | 0,0036 „ „ |
| „ 8. | 50 | „ | 0,0048 „ „ |

Für je 1000 Lit. Most berechnen sich also folgende Mengen von Salicylsäure:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nr. 1. | 0 | | | |
| „ 2. | 12 | Grm. | Salicylsäure | in 1000 Lit. |
| „ 3. | 24 | „ | „ | „ |
| „ 4. | 36 | „ | „ | „ |
| „ 5. | 48 | „ | „ | „ |
| „ 6. | 60 | „ | „ | „ |
| „ 7. | 72 | „ | „ | „ |
| „ 8. | 96 | „ | „ | „ |

Eine jede Probe erhielt darauf einen Zusatz von je 1 C.-C. milchig trüber Weinhefe, worin sich 0,0049 Grm. trockne Hefenzellen befanden. Die benutzte Weinhefe war bei Weitem überwiegend Saccharomyces ellipsoideus mit ganz geringen Beimischungen von Saccharomyces apiculatus; im Uebrigen war die Hefe frisch gezüchtet u. von fremden Pilzkeimen frei. Die erzielten Resultate sind überaus interessant und wichtig.

Wie oben erwähnt, wurde der Ansatz am 17. Novbr. Morgens bei 16°R. Zimmerwärme gemacht. Schon am 19. Morgens war der Most ohne Salicylsäurezusatz (Nr. 1) in voller Gährung, die unter bedeutender Hefenvermehrung schnell und normal verlief.

Nr. 2 mit einem Salicylsäurezusatze von 12 Grm. pro 1000 Lit. Most zeigte ebenfalls am 19. schwache Gährung, allein lange nicht so intensiv wie Nr. 1. Die Gährung verlief dann langsam, aber anscheinend normal.

Die Proben Nr. 3 und 4 mit 24 und 36 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most liessen erst am 20. Novbr., also nach 3 Tagen, die ersten leisen Spuren von Gährung erkennen.

Nr. 5 mit 48 Grm. Salicylsäure pro 1000 Lit. Most zeigte die ersten Spuren von Gährung am 23. Novbr. Nachmittags; erst am 25., also nach 8 Tagen, war deutliche, aber schwache Gährung eingetreten.

Nr. 6 mit 60 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most liess am 27. Novbr., also nach 10 Tagen, die ersten Gasblasen erkennen, denen langsam eine schwache Gährung folgte.

Nr. 7 mit 72 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most zeigte bis zum 1. December nicht die leisesten Spuren von Wachsthum. Erst am 2. Decbr., also nach 15 Tagen, liessen sich vereinzelte Gasblasen bemerken, denen dann bald eine sehr schwache Gährung folgte.

Nr. 8 endlich mit 96 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most war noch am 15. Dcbr., also nach nahezu 4 Wochen, absolut klar. Die zugesetzte Hefe hat sich zu Boden gesenkt, Wachsthum und Vermehrung ist nicht eingetreten, keine Gasblase hat sich entwickelt, nicht die leisesten Spuren von Gährung haben sich gezeigt, obgleich die Menge der ausgesäten Hefe doch eine sehr bedeutende war.

Diese Versuche, bei denen unverhältnissmässig grosse Mengen von Weinhefe zu je 50 C.-C. Most gesetzt wurden, zeigen auf das Schlagendste, wie die Salicylsäure die Gährung verlangsamt, ja bei genügender Menge gänzlich verhindert.

Da ferner die Intensität der Gährung mit der stärkeren oder geringeren Vermehrung der Hefe Hand in Hand geht, so wurden die Versuche 1 bis 5 am 26. Nov. also nach 10 Tagen, unterbrochen, und die bis dahin in den einzelnen Proben gewachsenen Hefenmengen gewichtlich bestimmt.

Es ergaben sich folgende interessante Resultate:

Jede Probe erhielt zu Anfang 1 C.-C. flüssiger Weinhefe mit 0,0049 Grm. trockner Hefenzellen.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. 1. | Ohne Salicylsäure | | | | | Hefenmenge = | 0,2452 Grm. |
| „ 2. | 1000 Liter mit | 12 | Grm. | Salicylsäure | | „ | 0,1975 „ |
| „ 3. | „ | 24 | „ | „ | | „ | 0,1654 „ |
| „ 4. | „ | 26 | „ | „ | | „ | 0,1465 „ |
| „ 5. | „ | 48 | „ | „ | | „ | 0,0926 „ |

Man sieht hieraus, wie mit steigendem Salicylsäuregehalte die Menge der in gleicher Zeit gewachsenen Hefe stetig abnimmt.

Die Versuche Nr. 6 und 7 mit 60 und 72 Grm. Salicylsäure pro 1000 Lit. Most wurden erst am 11. Decbr., also nach 24 Tagen, unterbrochen. Die Gährung war beendet, die Flüssigkeiten hatten sich geklärt und die gewachsenen Hefenmengen betrugen:

Nr. 6. Mit 60 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most
Hefenmenge = 0,1244 Grm.
Nr. 7. Mit 72 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most
Hefenmenge = 0,1112 Grm.

### 3. Versuchsreihe.

Bei diesen Versuchen wurde die zugesetzte Hefenmenge sehr bedeutend verringert. Zu diesem Zwecke verdünnte ich dieselbe Hefe, welche in der 2. Versuchsreihe gedient hatte, auf das 10fache Volumen, so dass 1 C.-C. nur 0,00049 Grm. trockne Hefenzellen enthielt. Von dieser stark verdünnten Hefe erhielten je 50 C.-C. Most, bei verschiedenen Mengen von Salicylsäure, einen C.-C.

Der Salicylsäurezusatz war folgender:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. 1. | 50 | C.-C. | Most | ohne | Salicylsäure | |
| „ 2. | 50 | „ | | mit 0,0007 | Grm. | Salicylsäure |
| „ 3. | 50 | „ | | „ 0,0014 | „ | „ |
| „ 4. | 50 | „ | | „ 0,0021 | „ | „ |
| „ 5. | 50 | „ | | „ 0,0028 | „ | „ |

Für je 1000 Liter Most berechnen sich also folgende Mengen von Salicylsäure:

Nr. 1. 0
„ 2. 14 Grm. pro 1000 Liter Most
„ 3. 28 „ „ „
„ 4. 42 „ „ „
„ 5. 56 „ „ „

Der Ansatz wurde am 25. Novbr. Morgens bei 16° R. Zimmerwärme gemacht. Die Probe Nr. 1 ohne Salicylsäure zeigte sehr bald ein lebhaftes Wachsen der zugesetzten Hefenkeime; am 28. war sie in voller Gährung, die schnell und normal verlief, so dass sie am 30. unter Klärung der Flüssigkeit beendet war. Die Probe Nr. 2 mit 14 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter zeigte erst am 9. Decbr., also nach 14 Tagen, Trübung durch wachsende Hefe. Am 10. trat Gährung ein, die am 13. als beendet betrachtet werden konnte. Die gewachsenen Hefenmengen betrugen:

Nr. 1 Ohne Salicylsäurezusatz: Hefenmenge = 0,1824 Grm.
„ 2 Mit 14 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most: Hefenmenge = 0,0914 Grm.

Die Hefenmenge in Nr. 2 betrug also nur die Hälfte von der in Nr. 1 ohne Salicylsäurezusatz gewachsenen Menge.

Die übrigen Proben 3, 4 und 5 mit 28, 42 und 56 Grm. Salicylsäure pro 1000 Liter Most sind bis den 15. December, also nach 20 Tagen, absolut klar. Von Hefenwachsthum und Gährung lässt sich nicht die leiseste Spur wahrnehmen.

Diese Versuche zeigen also unzweideutig, dass die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure in einem gewissen Verhältnisse zu der Menge der vorhandenen Hefenkeime steht. Die Salicylsäure ist selbst schon in äusserst geringer Menge im Stande, das Wachsen und Vermehren der Hefe bedeutend zu verlangsamen und zu verringern. Allein soll die Hefe vollständig getödtet werden, so muss sich die Salicylsäuremenge nach der Quantität der vorhandenen Hefenzellen richten. Die Versuche zeigen aber auch ferner, dass verhältnissmässig sehr geringe Salicylsäuremengen, von etwa 100 Grm. in 1000 Liter Most, schon genügen, eine Quantität Hefenkeime von 98 Grm. Trockengewicht pro 1000 Liter Most vollständig gährungsunfähig zu machen. Ueber das Trockengewicht der Hefenkeime aber, welche in 1000 Liter Weinmost enthalten sind, liegen bis jetzt keine Bestimmungen vor, allein ich zweifle sehr, ob die Gesammtmenge der Hefenkeime, welche ja nur an der Oberfläche der Trauben sich befinden und beim Keltern in den Most gelangen, das Trockengewicht von 98 Grm. pro 1000 Liter erreicht, so dass sicherlich 100 Grm. Salicylsäure, vielleicht noch viel weniger, genügen würden, um in 1000 Liter Most die Gährung vollständig zu sistiren.

### 4. Versuchsreihe.

Um die Wirkung der Salicyls. gegen Schimmelvegetationen kennen zu lernen, wurden 50 C.-C. klar filtrirter Most mit den Sporen des gemeinen Pinselschimmels (Penicillium glaucum) am 27. Novbr. besät. 50 C.-C. desselben Mostes erhielten einen Zusatz von 0,0028 Grm. Salicylsäure und wurden darauf ebenfalls mit Schimmelsporen reichlich besät. Eine dritte Probe Most erhielt denselben Zusatz von 0,0028 Grm. Salicylsäure, aber keine Aussaat von Schimmelsporen.

Auf der ersten Probe ohne Salicylsäure hatten sich bereits am 30. November dichte Schimmelrasen gebildet, die am 1. Decbr. fructificirten, und am 15. Decbr. war die ganze Flüssigkeit mit einer dicken grünen Schimmeldecke dicht überzogen. Auf der mit 0,0028 Grm. Salicylsäure versetzten Probe kamen die ausgesäten Sporen nicht zur Entwickelung. Der Most ist bis zur Stunde vollständig klar, die Schimmelsporen liegen vergiftet auf der Oberfläche. Die 3. Mostprobe endlich, welcher nur Salicylsäure zugesetzt wurde, ist ebenfalls bis zum 15. December beim offenen Stehen an der Luft, in nächster Nähe sehr üppig vegetirender Schimmelpflanzungen,

vollständig klar und rein schmeckend geblieben; von Pilzvegetationen irgend welcher Art ist keine Spur zu entdecken.

Ich werde diese Versuche mit anderen Pilzspecies, Mucor mucedo, Botrytis acinorum, Peronospora etc., ebenso mit dem Kahmpilze, Mycoderma vini, dem Essigpilze, Mycoderma aceti, und anderen fortsetzen.

So viel lässt sich aber aus den hier mitgetheilten Versuchen, in Verbindung mit den von Kolbe bereits publicirten Resultaten, schon jetzt ersehen, dass wir in der Salicylsäure ein Antisepticum von unvergleichlichem Werthe haben. Ohne Geruch und irgend erheblichen Geschmack, dabei nicht giftig, steht sie der Carbolsäure an antiseptischer Kraft kaum nach und wird sich überall da zum Gebrauche empfehlen, wo sich die Anwendung der Carbolsäure ihres Geruches, Geschmackes und ihrer giftigen Eigenschaften wegen von selbst verbietet, namentlich also zur Conservirung von Nahrungsmitteln und Getränken.

Auch in der Weintechnik wird die Salicylsäure, daran ist nicht zu zweifeln, bald Verwendung finden. Durch ein Ausschwenken der Fässer mit einer ganz verdünnten Salicylsäurelösung werden diese gegen jede Schimmelbildung im Innern geschützt. Die lästigen Trübungen, die infolge von unliebsamen Nachgährungen so häufig im Weine entstehen und die bis jetzt nur durch Filtriren oder das beliebte Schönen zu entfernen sind, werden verschwinden, sobald man durch einen geringen Zusatz von Salicylsäure die Hauptursache jener Trübungen, die Nachgährungen, beseitigt. Endlich werden sich auch junge Weine auf diese Weise schneller für das Flaschenlager geeignet, herstellen lassen.

Ich werde in dieser Richtung meine Versuche fortsetzen, aber hier liegen Fragen vor, zu deren Beantwortung die Herren Weinproducenten und Weinhändler selbst mit Hand anlegen müssen.

Freilich werden auch von gewissen Seiten die Einwürfe nicht fehlen, man wird einen minimalen Zusatz von Salicylsäure zum Weine mit dem beliebt gewordenen Worte „Weinschmiererei" brandmarken, aber diese Herren mögen doch bedenken, dass das ewige Schwefeln, ebenso wie das Schönen mit Hausenblase, Blut, Eiweiss, Gelatine oder Leim viel mehr den Namen „Weinschmiererei" verdienen, als die Verwendung eines chemisch reinen Körpers in minimaler Menge. Die Nachgährungen sind und bleiben eine Calamität für den Weinproducenten wie für den Weinhändler; sollte es gelingen, sie durch Salicylsäure zu beseitigen, und ich zweifle keinen Augenblick daran, so hätte die Weintechnik einen ungeheuren Fortschritt gemacht. Ebenso steht zu erwarten, ja ist mit Sicherheit anzunehmen, dass sich sämmtliche Weinkrankheiten, die durch Pilzbildungen eingeleitet werden, durch Salicylsäurezusatz werden verhindern lassen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 11. 1; vom Vf. mitgeth.)

## Kleine Mittheilungen.

**Notizen über das Galvanisiren des Eisens,** von F. A. Thum. (Schluss aus vor. Nr.) *Aetzen oder Beizen der Gegenstände.* — Der Zweck desselben ist die Oberfläche des Eisens frei von Oxyd herzustellen. Es geschieht dies mit Salzsäure. Dieselbe eignet sich hierzu ganz besonders, indem das entstehende Eisenchlorür auf der Oberfläche der Gegenstände während des Trocknens eine Schutzdecke gegen erneute Oxydation bildet, welche im Zinkbade sich später leicht zersetzt. Das Beizen geschieht zweckmässig in Bütten oder Trögen aus Holz, die in Form und Grösse den Gegenständen anzupassen sind. Sie müssen gross genug sein, um ein völliges Eintauchen der letzteren zuzulassen. Die anzuwendende Säure ist die rohe käufliche Salzsäure im unverdünnten Zustande. Da dieselbe das Eisen sehr heftig angreift und nach kurzem Einwirken bereits dessen Oberfläche stark markirt und rauh macht, wodurch zugleich die Qualität des Eisens, namentlich in der Form von Blechen geschädigt wird, so ist es nothwendig, die Operation so rasch wie möglich auszuführen: Bei nicht stark oxydirten und nicht zu grossen Gegenständen genügt ein einmaliges Eintauchen. Da nun aber in den meisten Fällen dem Eisen ungleich dicke Oxydschichten anhaften,

von denen die stärkeren durch ein blosses Eintauchen nicht entfernt werden würden, so wendet man ziemlich allgemein vor dem Salzsäurebade zunächst ein Schwefelsäurebad an. Für dieses sind gleiche Gefässe wie die oben erwähnten nöthig. Die Schwefelsäure wird stark verdünnt; man nimmt auf 1 Volumen rohe Kammersäure 20 bis 30 Volumen Wasser. Sie muss immerhin stark genug sein, um auf das Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd einzuwirken, was sich leicht durch Beobachtung feststellen lässt. Ist das Bad zu schwach, was nach einiger Zeit stets eintritt, indem sich die Säure allmälig durch Aufnahme von Eisen neutralisirt, so muss man etwas starke Säure wieder zusetzen. In diesem Bade von verdünnter Schwefelsäure verbleiben die Gegenstände je nach Bedürfniss kürzere oder längere Zeit; man kann sie darin bei genügender Verdünnung mehrere Tage liegen lassen, bis die Oberfläche völlig oxydfrei ist. Nöthigenfalls kommt man der Säure durch Reiben mittels einer Bürste oder eines Reiserbesens zu Hülfe, was im Bade selbst vorgenommen werden kann. Die Gegenstände werden hierauf vor dem Eintauchen in die Salzsäure, um diese nicht unnöthig zu verunreinigen, mit Wasser abgespült.

*Verzinken.* Um einen gleichmässigen Zinküberzug zu ermöglichen, muss das Metallbad gross genug sein, um die Gegenstände völlig eintauchen zu können und zwar ohne dass hierbei das Zink zu sehr an Wärme verliert. Gewöhnlich, zumal für kleinere Operationen, wird das Bad in einem gusseisernen Kessel hergestellt von halbcylindrischem Querschnitte und zweckmässig längovaler Oeffnung, unter welchem eine oder mehrere kleine Feuerungen angebracht sind. Da feucht in das Zinkbad gebrachte Eisentheile zu Explosionen Veranlassung geben könnten, so ist es unerlässlich, dieselben vorher zu trocknen. Dies geschieht so wie sie aus der Salzsäure kommen, ohne vorheriges Abwaschen entweder auf besonders dafür hergerichteten Trockenöfen oder vielfach auch nur, indem man sie kurze Zeit über das Zinkbad (auf die Ränder des Kessels) legt. Die Dauer des Eintauchens in das letztere hängt von der Grösse der Gegenstände und von der Temperatur des Bades ab. Das Zink muss, um einen schönen, dünnen Ueberzug herstellen zu können, dünnflüssig sein und die Gegenstände verbleiben darin so lange, bis sie die Temperatur des dünnflüssigen Zinkes angenommen haben. Vor dem Herausnehmen ist die auf dem Bade schwimmende Oxydschicht sorgfältig abzusiehen, weil die Unreinigkeiten sonst leicht dem Gegenstande anhaften würden. Das Herausnehmen geschieht mit Zangen und Haken, welche nöthigenfalls an Flaschenzügen befestigt sind, und es muss darauf gesehen werden, dass alles überflüssige Zink vor dem Erkalten der Gegenstände in das Bad zurück abläuft. Durch zu rasche Abkühlung wird der Ueberzug dick und ungleich, ebenso wenn das Zink nicht heiss genug oder unrein (eisenhaltig) ist oder der Gegenstand selbst nicht lange genug im Bade verblieb, um die Temperatur desselben anzunehmen. Kleinere Gegenstände, wie Nägel, Schrauben, Nieten etc., taucht man in einem Drahtnetze oder in perforirten Kellen ein u. verhindert beim Herausnehmen durch Schütteln das Zusammenlöthen der Gegenstände. Das Gleiche gilt für das Galvanisiren von Ketten etc.

Das Vorstehende genügt, um den Process als einen äusserst einfachen zu kennzeichnen. Es lässt sich derselbe im kleinsten Maassstabe ausführen, indem man z. B. Nägel oder Schrauben nach Einwirkung der Säure in über der Lampe geschmolzenes Zink eintaucht. Die praktische Frage bewegt sich natürlich um das ökonomische Resultat und zwar vorzugsweise um den Verbrauch an Zink. Das letztere geht im flüssigen Zustande bei längerer Berührung mit Eisen eine Legirung mit diesem ein, welche schwer schmelzbar ist und bereits bei 4 bis 5 p. c. Eisengehalt, selbst unter Anwendung von Rothglühhitze, dickflüssig und für das Galvanisiren völlig unbrauchbar bleibt Es ist aus diesem Grunde zunächst das Vortheilhafteste, gutes, reines Zink zur Verwendung zu bringen und Alles, was die Bildung der Eisenlegirung im Bade befördert, sollte sorgfältig von letzterem fern gehalten werden. Dahin gehört in erster Linie eine zu hohe Temperatur desselben. Wendet man gusseiserne Kessel mit darunter angebrachter, directer Feuerung als Behälter des Bades an, so werden diese fast stets, wenn auch nur stellenweise rothheiss und das Zink wird dadurch rasch unbrauchbar. Man bedient sich deshalb bei constantem Betriebe weit vortheilhafter eines Ofens mit Thonsohle, in welchem das Bad durch überstreichende Gasflammen erwärmt wird. Die Bildung der Eisenlegirung ist natürlich an sich nicht ganz zu vermeiden, indem von den eingetauchten Gegenständen, auch bei möglichst niedriger Temperatur, stets Eisen aufgenommen wird. Die entstandene Legirung sammelt sich, da sie in der Schmelztemperatur des reinen Zinkes zu erstarren beginnt, ja bei 6 bis 7 p. c. Eisengehalt völlig erhärtet und in Folge dessen specifisch schwerer als das letztere ist, am Boden des Bades an, wo sie eine vollkommen abgegrenzte Masse unter dem flüssigen Zinke bildet, so dass sie sich mittels einer durchlöcherten Kelle leicht ausschöpfen lässt. Dieses eisenhaltige Zink wird von den Galvanisirwerken meist wieder als Hartzink in den Handel gebracht und zu diesem Zwecke bei erhöhter Temperatur von Neuem eingeschmolzen. Es füllt die Formen meist noch schön aus und unterscheidet sich äusserlich hauptsächlich nur im Bruche von dem reinen Handelszink. Unter gelindem, längerem Erwärmen auf der Thonsohle eines passenden Ofens kann man gewöhnlich noch eine Menge flüssigen, brauchbaren Zinkes (nicht selten bis 30 p. c.) daraus abscheiden. (B.- u. Hüttenm. Z. 34. 19.)

**Ueber Temperaturunterschiede im Bessemer- und Martin-Siemensofen,** von Jordan. Während nach den Berechnungen von Peclet beim Verbinden von Wasserstoff mit Sauerstoff eine Temperatur von 6903° und bei Kohlenoxydgas von 7059° entstehen müsste, erfolgen nach Deville und Debray in Wirklichkeit nur Temperaturen von 2500° und 3500°, was seinen Grund hat in dem Bestreben des Wasserdampfes und der Kohlensäure, sich in hoher Temperatur und bei

gewöhnlicher atmosphärischer Pressung zu zerlegen (Dissociation), und zwar tritt dieses Bestreben bei Kohlensäure schon bei 1200° C. ein. Geschieht die Verbrennung mit Luft, so vermindern sich die Temperaturen noch in einem gewissen Verhältnisse. Im Martinofen absorbirt das Metallbad etwa 15—20 p. c. der erzeugten Wärme, das Uebrige wird vom Ofen und den Regeneratoren selbst absorbirt und geht in den Schornstein. Nach KRANS tritt die Flamme mit 3023° in den Ofen (die Dissociation der Kohlensäure ist hierbei nicht in Rechnung gezogen) und der Ofen selbst nimmt 1800° C. an. Es ist schwer, in Graden die höchste Temperatur zu schätzen, welche man im Martinofen zum Schmelzen von weichem Stahl erhalten kann, aber die Krans'sche Zahl dürfte als ein Maximum zu betrachten sein. — Im Bessemerconverter lassen sich höhere Temperaturen, etwa von 2500° C. erzeugen, weil das beim Verbrennen des Kohlenstoffes im Roheisen entstandene Kohlenoxydgas sich bei hohen Temperaturen weniger leicht dissociirt, als Kohlensäure und das verbrennende Silicium sich nicht zersetzt, sondern als Kieselsäure im Bade zurückbleibt. Ausserdem ist die Pressung des Gases in der Birne bei der engen Halsöffnung bedeutend, oft $^1/_2$ Atm. über die gewöhnliche Pressung, was der Dissociation entgegenwirkt. Es ist deshalb der ingenieuse Gedanke von BESSEMER zu würdigen, behufs Erzielung höherer Temperaturen Oefen mit hoher Pressung zu construiren. Um die höchsten Temperaturen zu erzielen, müssten die beiden folgenden Bedingungen erfüllt werden: a. ein Brennmaterial zu haben, welches in einem Metallbade bei nicht flüchtigem Rückstande verbrennt; b. eine Ofeneinrichtung zu finden, mit Gas oder sonst geheizt, in welcher man unter Pressung von mehreren Atmosphären arbeiten könnte. (Rev. univ. 1873. 495; B.- und Hüttenm.-Ztg. 33. 210.)

**Ueber das Schweissen des Eisens,** von W. M. WILLIAMS und A. LEDEBUR WILLIAMS spricht sich gegen die von JORDAN (C.-Bl. 1874. 671) gegebene Erklärung dieses Vorganges aus. Er hält sie für irrig, da die Bedingungen der Ueberführung in den festen Zustand in beiden Fällen nicht nur nicht übereinstimmen, sondern einander diametral entgegengesetzt sind. Denn das Zusammenschweissen sowohl des Eisens als auch des Platins geht bei einer bedeutend unter ihrem Schmelzpunkte liegenden Temperatur vor sich, während die erste Bedingung für das Cohäriren zweier Eisstücke durch Aneinanderfrieren darin besteht, dass sie einer über, oder wenigstens nicht unter ihrem Schmelzpunkte liegenden Temperatur ausgesetzt werden müssen. Damit aber der Vorgang des Aneinanderfrierens dem des Aneinanderschweissens analog sei, müsste er bei einer weit unter dem Gefrierpunkte liegenden Temperatur stattfinden. Nun kommt aber bekanntlich unter solchen Umständen das Zusammenfrieren nicht vor, und kann auch nicht vorkommen; deshalb unterscheidet es sich ganz wesentlich von dem Zusammenschweissen. Hätte man die Entdeckung gemacht, dass zwei oder mehrere in einem Ofen über den Schmelzpunkt erhitzte u. im Schmelzen begriffene Eisenstücke cohäriren, wenn sie gegeneinander gepresst werden, und dass diese Cohäsion Folge der trotz der Schmelzhitze des Ofens eintretenden Erstarrung ihrer flüssigen Oberflächen wäre, so könnte von einer Analogie mit dem Aneinanderfrieren schmelzenden Eises die Rede sein, und JORDAN's Schlussfolgerung wäre gerechtfertigt. „Regelation" bedeutet das Wiederfestwerden einer Flüssigkeit oder das Auftreten einer besonderen Cohäsionskraft trotz des flüssigen Zustandes; Schweissen bedeutet das Auftreten einer besonderen Cohäsionskraft zwischen zwei Massen trotz ihres festen Zustandes. — Wir dürfen mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass, während das Aneinanderpressen zweier Stücke feuchten Eisens eine Erstarrung der nassen Oberfläche hervorbringt, das Aneinanderpressen zweier Stücke heissen Eisens den entgegengesetzten Erfolg hat, nämlich den einer momentanen Flüssigmachung und hieraus resultirenden Zusammenschweissung der Contactflächen. Die Wahrscheinlichkeit dieser Erklärung wird durch die Thatsache erhöht, dass durch Druck Wärme entwickelt wird, und es kann daher die Schweisshitze an der Berührungsfläche momentan bis zum Schmelzpunkte sich steigern; nach Beseitigung des Druckes kann hierauf diese dünne flüssige Schicht erstarren und auf diese Weise die Cohäsion als Bedingung des Zusammenschweissens erzeugen. Aber selbst diese Theorie ist nach des Vf's. Ansicht zu gelehrt. Es wird sich wohl eine weit einfachere Erklärung finden lassen, und wir dürfen nicht vergessen, dass, wenn zwei oder mehrere Hypothesen auf eine Reihe von Thatsachen gleich gut passen, die einfachste die beste und gewöhnlich auch die allein richtige ist. Um ein wirkliches Analogon zum Vorgange des Schweissens zu finden, brauchen wir nur an das Zusammenkleben zweier Stücke Schusterpech, Glaserkitt oder Thon zu denken. Diese Substanzen befinden sich in einem zähen halbflüssigen Zustande und cohäriren infolge einer der Mengung und Vereinigung zweier Flüssigkeiten ähnlichen Wirkung. Das Uebergangsstadium des Eisens und Platins aus dem festen in den flüssigen Zustand bildet ein sehr teigartiger Zustand von der Temperatur der Schweisshitze. Andere Metalle sind nich schweissbar, weil sie zu plötzlich aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen. Das infolge des Latentwerdens der Wärme so langsam schmelzende Eis geht aus dem festen krystallinischen auf ein Mal in den tropfbarflüssigen Zustand über, ohne einen teigartigen Zwischenzustand zu passiren; deshalb ist es nicht schweissbar, oder cohärirt nicht wie Eisen u. dgl. bei einer unter seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur. (Schluss folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

April · 16

№ 11. **Chemisches** 17. März 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Weitere Mittheilungen über Wirkungen der Salicylsäure, von H. Kolbe. — Kleine Mittheilungen. (Forts. aus vor. Nr.)

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**V. Dvořák,** Vorläufige Mittheilung über die *Schallgeschwindigkeit des Wassers in Röhren.* (Pogg. Ann. **154.** 156.)

**H. Vogel,** Ueber das *Spectrum der Sell'schen Schwefelkohlenstofflampe.* (Ber. Chem. Ges. **8.** 96.)

**H. Morton,** *Fluorescens des Chrysens und Pyrens.* (Chem. N. **31.** 35. 45.)

**E. Goldstein,** Beobachtungen an *Gasspectren.* (Pogg. Ann. **154.** 128.)

**W. Wüllner,** Ueber die *Spectren der Gase.* (Pogg. Ann. **154.** 149.)

**L. Boltzmann,** Experimentaluntersuchung über das *Verhalten leitender Körper* unter dem Einflusse elektrischer Kräfte. (Pogg. Ann. **153.** 525.)

**H. Stern,** Gewichte von *Bergkrystall.* Der Genannte hat sich auf Veranlassung einer von Fresenius gemachten Bemerkung bemüht, Gewichtsstücke aus Bergkrystall in derselben Form herzustellen, welche die üblichen vergoldeten Messinggewichte haben, und es ist ihm dies vollständig gelungen. Er fertigt Gewichtssätze an, in welchem die Gewichte bis zu 1 Grm. (incl.) abwärts aus Bergkrystall bestehen und die erwähnte Form haben, während die kleineren Gewichte, ebenso wie bei den sonst üblichen Gewichtssätzen, aus Platin hergestellt sind. Diese Gewichtssätze zeichnen sich durch eine vorzügliche Arbeit und verhältnissmässig billigen Preis aus. (Ztschr. anal. Chem. **13.** 444.)

**J. Rabs,** Eine Modification des *Löthrohres.* Zur Hervorbringung eines gleichmässigen Luftstromes bringt Vf. seitlich des Wassersackes einen dünnwandigen Kautschukballon als Luftreservoir an und verhindert durch ein einfaches Gummiventil (z. B. ein sog. Bunsen'sches Ventil) das Rückströmen der Luft in den Blasenschlauch. (Pol. J. **213.** 203; Ztschr. anal. Chem. **13.** 444.)

**A. K. Eaton,** *Spektroskop mit einem Prisma.* Dasselbe besteht aus einem Flintglas- oder Schwefelkohlenstoffprisma, auf dessen einer Seite eine dicke planparallele Glastafel aufgekittet ist. Die Dispersion dieser Verbindung ist 4 Mal so gross, als die eines gewöhnlichen Prismas von 60°. Der mittlere austretende Strahl ist nahezu parallel mit dem einfallenden. (L'Inst. 1875. 29.)

**G. Glinsky,** Ein verbesserter *Apparat zur fractionirten Destillation.* (Ann. Chem. Pharm. **175.** 381; C.-Bl. 1875. 49.)

**Matern,** Ueber *Winkelmessung* mittels des Ocularmikrometers astronomischer Fernröhre. (Pogg. Ann. **154.** 91.)

### 3. Anorganische Chemie.

**Hilger,** Ueber *selenigsaure Magnesia.* In Bezug auf eine frühere Mittheilung (C.-Bl. 1874. 536) macht Vf. jetzt nähere Angaben über die Constitutionsverhältnisse der Fällung, welche entsteht, wenn Lösungen seleniger Säure mit Chlormagnesium und Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium versetzt werden. Die krystallinische Fällung, welche stets

nach längerem Stehen sich erst vollständig bildet, enthält, wie früher erwähnt, selenige Säure, Magnesium und Ammoniak; letzteres jedoch in stets wechselnden Mengen, nie fehlend, auch wenn wiederholt ausgewaschen wurde. Nach einer Analyse von v. Gerichten hat der Niederschlag die Formel $SeO_3Mg + 7H_2O$. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 394; C.-Bl. 1872. 370.)

**Cl. Winkler**, Ueber die *Löslichkeit des legirten Platins in Salpetersäure*. Vf. hat seine Versuche ausgedehnt auf Legirungen von Platin mit Silber, Kupfer, Blei, Wismuth und Zink. Vergleicht man die Ergebnisse derselben, so kann man allgemein daraus den Schluss ziehen, dass die Löslichkeit des Platins ungefähr im umgekehrten Verhältnisse zum Platingehalte der Legirung steht; je ärmer diese an Platin ist, desto reichlicher wird letzteres von der Salpetersäure gelöst. Am regelmässigsten zeigt sich dies bei den Legirungen des Platins mit Wismuth; in allen anderen Fällen machen sich aber so viele Abweichungen bemerklich, dass von einer eigentlichen Gesetzmässigkeit kaum die Rede sein kann. Der Concentrationsgrad der Salpetersäure scheint nur in einigen, aber durchaus nicht in allen Fällen von Einfluss auf die Löslichkeit des legirten Platins zu sein. Sieht man von den mit rauchender Salpetersäure durchgeführten Versuchen ab, so ist die mittlere Löslichkeit bei Anwendung verschiedener Legirungen und von Salpetersäure von verschiedenem Volumgewichte folgende:

| V. G. d. Salpeters. | Platin und Silber | Platin und Kupfer | Blei | Wismuth | Zink |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,398 | 65,84 p. c. | 46,35 p. c. | 14,57 p. c. | 27,27 p. c. | 15,51 p. c. |
| 1,298 | 57,82 | 35,56 | 13,23 | 36,30 | 19,63 |
| 1,190 | 66,27 | 23,22 | 13,11 | 7,40 | 20,38 |
| im Durchschnitte: | 63,31 | 35,04 | 13,64 | 23,66 | 16,50 |

Während also bei den Legirungen des Platins mit Silber, Blei oder Zink der Concentrationsgrad der Salpetersäure von keinem erheblichen Einflusse auf die Löslichkeit des Platins zu sein scheint, macht sich ein solcher beim Platin-Wismuth bemerklich; die Löslichkeit des mit Kupfer legirten Platins aber nimmt ungefähr in dem Maasse ab, wie der Concentrationsgrad der Säure sinkt. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 369.)

## 4. Organische Chemie.

**J. Tscherniak**, Ueber die *Methylnitrolsäure*. Dieses einfachste Glied aus der Reihe der Nitrolsäure ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. Zwar hat V. Meyer bereits vor längerer Zeit gezeigt, dass ein schön krystallisirter Körper aus Nitromethankalium mit salpetriger Säure entsteht, dessen totale Analogie mit der Aethylnitrolsäure es nicht zweifelhaft erschienen liess, dass er in der nämlichen Weise wie diese entsteht. Versuchte man aber genau nach dem bei der Darstellung der Aethylnitrolsäure angewandten Verfahren grössere Mengen Methylnitrolsäure zu gewinnen, so wird der krystallisirte Körper nicht erhalten. Einige Versuche zeigten bald, dass die Methylnitrolsäure in wässeriger Lösung äusserst zersetzbar ist, und dass man sie nur dann erhält, wenn man bei ihrer Bereitung jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermeidet. Dieselbe stellt grosse glänzende Krystalle dar, welche denen der Aethylnitrolsäure ähnlich sind. Aus verdünnter ätherischer Lösung krystallisirt sie in Nadeln von mehreren Zollen Länge. Sie schmilzt bei 64° unter gleichzeitiger Zersetzung. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Aether; mit Alkalien färbt sie sich roth. Die Zersetzungen derselben durch Wärme und Schwefelsäure sind denen der Aethyl- und Propylnitrolsäure vollkommen analog. Auch ihre Constitution ist ohne Zweifel mit der der letztgenannten Säure vergleichbar. (Ber. Chem. Ges **8**. 114.)

**C. L. Jackson**, Ueber *Methyl- und Benzylmonoselenid*. Die von Wöhler und Dean (C.-Bl. 1856. 69) unter diesem Namen beschriebene Verbindung ist nicht Monoselenid, sondern Methyldiselenid. Das *Monoselenid* $(CH_3)_2Se$, entsteht leicht nach der Methode, welche Rathke zur Bereitung des Aethylmonoselenids angewendet hat, nämlich durch Destillation von Phosphorpentaselenid mit starker Natronlauge und methylschwefelsaurem Kalium. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von äusserst unangenehmem Geruche, siedet bei 58,2° und brennt mit blauer Selenflamme. Es sinkt im Wasser unter und wird bei längerer Berührung mit demselben zersetzt, indem sich Selen ausscheidet; es löst sich in Alkohol und Aether, wird weder durch Salzsäure noch durch Natriumhydrat angegriffen, löst sich aber in starker Salpetersäure. Von diesem Körper wurden die Platinchloridverbindung, das Nitrat, das Chlorid, das Bromid und das Jodid dargestellt. Dagegen gelang es nicht ein Oxyd zu gewinnen.

Das *Benzylmonoselenid*, $(C_7H_7)_2Se$, entsteht durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Natriumhydrat mit Phosphorpentaselenid und Benzylchlorid. Es krystallisirt in Nadeln oder in breiten, gut ausgebildeten Prismen, hat einen schwachen Geruch, Schmelzp. 45,5°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, brennt mit russender

Flamme, welche die blaue Selenfärbung zeigt. Hiervon wurde eine Platinchloridverbindung dargestellt. Ferner beschreibt Vf. das Verhalten des Körpers zu Salpetersäure, Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodkalium etc. (Ber. Chem. Ges. **8**. 109.)

**Ch. Girard**, Einwirkung der *Chlorüre von Alkoholradicalen auf die secundären Monamine*. Man erhitzt ein Gemenge von 100 Kgrm. Diphenylamin, 68 Kgrm. Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,17) und 24 Kgrm. reinen Methylalkohol in einem Autoclaven oder in Röhren 10—12 Stdn. lang auf 200—250°, wobei der Druck die Höhe von 10—15 Atm. erreicht, lässt abkühlen, decantirt, behandelt mit Soda und destillirt. Das so erhaltene *Methyldiphenylamin* enthält noch eine geringe Menge Diphenylamin. Um dasselbe zu beseitigen, behandelt man die Masse zwei Mal mit ihrem gleichen Volumen conc. Chlorwasserstoffsäure, wobei Erhitzung eintritt und das Chlorhydrat des Diphenylamins in krystallinischem Zustande sich absetzt. Hierauf wird filtrirt und das flüssige Chlorhydrat des Methyldiphenylamins durch Wasser und dann durch Natron zersetzt. So gereinigt siedet die Base bei 282°. Um *Aethyldiphenylamin* darzustellen, wendet man statt des Methylalkohols Aethylalkohol an und braucht für obige Mischung 30—32 Kgrm. des letzteren. Das Aethyldiphenylamin ist eine ölige Flüssigkeit, die bei 295—297° siedet. Sie giebt mit Salpeters. eine violette Färbung und ist in Wasser mit carmoisinrother Farbe löslich. Diese Base liefert mit einer grossen Anzahl oxydirender Producte verschiedenartige Farbstoffe. — Das *Amyldiphenylamin* wird analog wie die vorhergehenden dargestellt und gereinigt. Es ist eine ölige Flüssigkeit, die bei 330—340° siedet und mit Salpetersäure eine graublaue Färbung giebt.

*Umwandlung der secundären und tertiären Monamine in blaue Farbstoffe*. Alle die genannten Basen geben mit Oxalsäure erhitzt blaue Farbstoffe. Es genügt hierzu eine Temperatur von 120—130° während 15—20 Stdn. Die Farbstoffe werden von der überschüssigen Base durch successive Behandlung mit Benzin, Aether, Petroleum und Alkohol getrennt. Diese blauen Farbstoffe sind leider nur wenig löslich in Alkohol. Das reine Diphenylamin giebt, wie Vf. schon 1866 in Gemeinschaft mit DE LAIRE nachgewiesen hat, ebenfalls einen blauen Farbstoff, welcher auf gleiche Weise gereinigt wird. Derselbe ist viel löslicher in Alkohol als die aus den tertiären Monaminen dargestellten. Farbstoffe, die in Wasser direct löslich sind, erhält man durch Erhitzen von Diphenylamin, resp. Methyl-, Aethyl-, Amyldiphenylamin mit einer Mischung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf 140°. Die lösliche blaue Farbe lässt sich leicht von den überschüssigen Basen trennen. Man benutzt die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze der bei der Reaction entstehenden Sulphosäuren. Die Sulphosäuren des Diphenylamins gehen leicht wieder in Diphenylamin über, wenn man sie in geschlossenen Gefässen bei Gegenwart einer geringen Menge Chlorwasserstoffsäure auf 200° erhitzt, wobei sie sich in Diphenylamin und Schwefelsäure zersetzen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23**. 2.)

**P. Weselsky**, Ueber die Einwirkung der *salpetrigen Säure auf Phenol*. Hierbei entsteht salpeters. Diazophenol und ausserdem noch Ortho- u. Metanitrophenol nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_6O + 2N_2O_3 = C_6H_4N_2O + N_2O_5 + H_2O$$
$$2C_6H_6O + N_2O_5 = 2C_6H_5(NO_2)O + H_2O.$$

(Ber. Chem. Ges. **8**. 98.)

**H. Kolbe u. H. Ost**, *Darstellung chemisch reiner Paraoxybenzoësäure* durch Umwandlung der Salicylsäure. Im Verlaufe der Untersuchungen über Salicylsäure und verwandter Verbindungen, welche eben in KOLBE's Laboratorium ausgeführt werden, hat OST die interessante Beobachtung gemacht, dass trocknes neutrales salicylsaures Natron beim Erhitzen in einer Retorte auf ungefähr 220° eine einfache glatte Zersetzung erfährt in der Weise, dass zwei Moleküle jenes Salzes geradeauf zerfallen in 1 Mol. Phenol, 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. natrium-salicylsaures Natron, das sog. basische Salz der Salicylsäure, im Sinne folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(COONa)OH \\ C_6H_4(COONa)OH \end{matrix}\right\} = C_6H_4(COONa)ONa + C_6H_5OH + CO_2.$$

Man gewinnt also genau die Hälfte der verbrauchten Salicylsäure wieder. Das abdestillirende ganz reine Phenol erstarrt so schnell zu einer schönen weissen Krystallmasse, dass davon der Retortenhals sich leicht verstopft. Als OST trocknes neutrales salicylsaures Kali in einer Retorte auf 220° erhitzt, und so lange auf dieser Temperatur erhalten hatte, bis kein Phenol mehr überging, zeigte sich bei fast ganz gleichem Verlaufe des Processes, dass die rückständige Salzmasse keine Spur Salicylsäure mehr enthielt, sondern aus kalium-paraoxybenzoësaurem Kali bestand. Die Paraoxybenzoësäure, welche nach Auflösen dieses Salzes in Wasser auf Zusatz von Salzsäure niederfällt, ist meist dunkel gefärbt, kann aber durch einen einfachen Reinigungsprocess leicht schneeweiss und chemisch rein erhalten werden. Von allen Methoden zur Darstellung der Paraoxybenzoësäure ist diese jetzt, wo

die Salicylsäure so leicht zu beschaffen ist, entschieden die beste. Oer hat die experimentelle Beantwortung der Frage in Angriff genommen, ob ausser dem Kalisalze der Salicyls noch andere Metallsalze, resp. das des Tetraäthylammoniumoxydes beim Erhitzen Paraoxybenzoësäure liefern, und hat bis jetzt gefunden, dass der salicylsaure Baryt, Strontian, Kalk und das Magnesiasalz sich ganz gleich dem Natronsalze verhalten.

Obige Erfahrung verspricht den Schlüssel zu manchen einander widersprechenden Angaben verschiedener Chemiker über die Natur der Producte zu liefern, welche sie durch Erhitzen der nämlichen Substanz mit Kalihydrat gewonnen haben. So behauptet, um ein Beispiel anzuführen, der eine Chemiker, aus Chlorphenol durch Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin, der andere aus demselben Chlorphenol Hydrochinon erhalten zu haben. Sollte der eine von beiden etwa Natronhydrat statt Kalihydrat, oder ein natronhaltiges Kalihydrat angewandt haben? Oder sollten beide zwar mit demselben Materiale gearbeitet, aber auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt haben? Vf. lässt eben Versuche darüber anstellen, ob ein und dasselbe Chlorphenol beim Erhitzen ein Mal mit Kalihydrat und sodann mit Natronhydrat auf gleiche Temperaturen die nämlichen oder, wie er vermuthet, verschiedene Producte liefert. Dass die Temperatur bei diesen Reactionen auf die Natur der Producte von Einfluss sein kann, darauf weist die unlängst von Kolbe veröffentlichte Beobachtung (C.-Bl. 1874. 621) hin, welche Hartmann in seinem Laboratorium gemacht hat, dass nämlich trocknes Phenolkali durch Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 145° Salicylsäure liefert, aber über 200° Paraoxybenzoësäure giebt.

„Ob obige Thatsachen, sagt Kolbe, geeignet sind, der auf so schwachen Füssen stehenden Methode der Ortsbestimmung substituirender Elemente in den Benzolderivaten eine Stütze zu gewähren, oder ihre für mich schon längst unzweifelhafte Bodenlosigkeit zu vermehren, darüber zu discutiren, will ich den Chemikern überlassen, welche in dieser Art metaphysischer Speculationen Uebung besitzen." (Journ. prak. Chem. [N. F.] **11**. 24.)

**H. Hlasiwetz** und **J. Habermann**, Ueber das *Gentisin*. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 62; C.-Bl. 1874. 568.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**C. Schumann**, Ein *Gährungsversuch*. Die Arbeiten von Traube in Verbindung mit den Erfahrungen von Döbereiner, Lechartier und Bellamy, sowie Pasteur über die Alkoholerzeugung in frischen Früchten führten Ersteren zu der Annahme, dass das Protoplasma der Pflanzenzellen es sei, welches die Alkoholgährung bewirke und dass seine Wirksamkeit nur deshalb an die Zelle geknüpft erscheint, weil bisher noch kein Mittel gefunden ist, es unzersetzt aus der Zelle zu isoliren. Man kann, wie bekannt, lebendes, freies, in keiner Weise geschädigtes Protoplasma erhalten, wenn man Myxomyceten cultivirt. Vf beschreibt einen Versuch, den er mit solchem Protoplasma und reiner Traubenzuckerlösung ausgeführt hat und welcher das positive Resultat ergab, dass dadurch keine Gährung erzeugt wird. Hiernach ist die Traube'sche Ansicht falsch und es gewinnt die, welche die Botaniker heut vertreten, nach vitalistisch-physiologischer Auffassung durch diese Negation an Wahrscheinlichkeit. (Ber. Chem. Ges. **8**. 44.)

**Melsens**, Ueber das *Abkühlen und Gefrieren alkoholhaltiger Flüssigkeiten*. (Ann Chim. Phys. [5] **3**. 527.)

**Ch. Viollette**, Vertheilung des Zuckers und der wichtigsten näheren Bestandtheile in der Zuckerrübe. (Ann. Chim. Phys. [5] **3**. 546.)

**Ch. Viollette**, Ueber die *Verbesserung der Qualität der Zuckerrübe*. (C. r. **80**. 327.)

**Gautier**, Ueber das *Coaguliren des Eiweisses*. Vf. hat seine Versuche über das Coaguliren des Eiweisses (C.-Bl. 1874. 587) fortgesetzt und jetzt übereinstimmend mit Urbain gefunden, dass Eiweiss, welches im Vacuum von seinen gasförmigen Bestandtheilen befreit u. mit der 8—10fachen Menge Wasser verdünnt ist, bei 100° kaum noch coagulirt. Es ergab sich ferner, dass das verdünnte Eiweiss weit mehr Gas entlässt als das filtrirte. Wenn man jenes erhitzt, so bleibt fast alle Proteïnsubstanz in Lösung und erscheint übrigens in einer solchen Weise modificirt, dass sie von den schwächsten Säuren selbst in der Kälte niedergeschlagen, durch einen Ueberschuss aber wieder gelöst wird. Das durch Wasser oder durch Anziehung der gasförmigen Bestandtheile uncoagulirbar gemachte und auf 100° erhitzte Eiweiss wird in der Kälte selbst durch Kohlensäure coagulirt; dieser Niederschlag löst sich in der Wärme und entsteht beim Abkühlen von Neuem. Fügt man solchem Eiweisse eine verdünnte Lösung von Kali oder Baryt hinzu, die genau zur Neutralisation derjenigen Menge ausreicht, die man im Vacuum aus dem Eiweisse entfernen kann, so tritt hierdurch ebenfalls Uncoagulirbarkeit ein. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23**. 2.)

**C. Scheibler**, Ueber die Natur der *gallertartigen Ausscheidung* (des sog. *Froschlaichs*), welche bei der *Saftgewinnung aus Rüben* beobachtet wird. Vf. machte schon im Jahre 1869 in der Breslauer Versammlung des Vereins für Rübenzucker-Industrie des Zollvereines auf einen eigenthümlichen Rübenbestandtheil aufmerksam, der sich bei gewissen Saftgewinnungs-Methoden (Maceration, Walzenpressarbeit) in Form eines gallertartigen, dem Frosch-

laich ähnlichen Stoffes ausscheidet, und hat schon damals die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Stoff, falls er in den Saft übergehe, die Qualität desselben wesentlich verschlechtere und ein ausgesprochener Melassenbildner sei. Seit jener Zeit beschäftigte er sich eingehender mit diesem Stoffe, und er theilt jetzt Folgendes darüber mit. Aus den von verschiedenen Zuckerfabriken eingegangenen Berichten erhellt: 1. dass die Gallerte sich hauptsächlich nur bei Verarbeitung unreifer Rüben zeigt; 2. dass sie in diesem Falle besonders stark zu Anfang der Campagne auftritt, im Verlaufe derselben allmälig abnimmt und zuletzt fast verschwindet, dann aber mitunter gegen das Ende der Campagne oder beim Beginn des Frühjahres mit erneuerter Stärke plötzlich wieder auftritt. Die durch Waschen mit Wasser gereinigte Gallerte erscheint als ein Aggregat zusammengeballter, structurloser, durchscheinender Schleimkügelchen von schlüpfriger Beschaffenheit. Sie ist für sich farblos, meist aber durch Rübenfarbstoff oberflächlich bläulich bis grauschwarz oder schwarz gefärbt. Die an sich kleinen Schleimkugeln sind meist in so grosser Anzahl und in solcher Ausdehnung und Form an einander geheftet, dass nuss- bis handgrosse Lappen von welligekräuselter oder warzenförmiger Oberfläche entstehen, die an der Seite, mit welcher sie an den Gefässen aufgelegen haben, mit faltigen Windungen versehen sind. Im frischen Zustande erwies die Gallerte sich als sehr wasserreich; der gefundene Wassergehalt schwankte zwischen 85 u. 88 p. c. Bei der Analyse wurde eine Probe der Gallerte zusammengesetzt gefunden aus 85,22 p. c. Wasser, 14,528 p. c. verbrennlichen Stoffen und 0,252 p. c. Asche (davon 0,184 p. c. in Säuren löslich, 0,068 p. c. unlöslich). In kaltem Wasser ist die Gallerte unlöslich; beim Kochen mit Wasser geht sie aber zu einem kleinen Theile langsam in Lösung. Schneller erfolgt diese partielle Lösung bei Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salzsäure; doch lässt sich dann stets mit der Fehling'schen Lösung Zucker nachweisen. Desgleichen erfolgt Lösung durch längeres Kochen mit Kalkmilch. Mit starkem Alkohol macerirt, werden Bestandtheile extrahirt, welche den Stickstoff und die Phosphorsäure der Substanz enthalten.

Zur Bestimmung der näheren Bestandtheile der Gallerte wurde dieselbe zuerst mit 95 bis 96proc. Alkohol macerirt, die erzielten Auszüge untersucht, die mit Alkohol erschöpfte Substanz durch Kochen mit Kalkmilch partiell in Lösung gebracht, und die resultirende Flüssigkeit gleichfalls der Untersuchung unterworfen. Es scheint, dass der in Kalkmilch unlösliche Rückstand bei genügend fortgesetztem Kochen mit Kalk sich ebenfalls lösen würde, und dass derselbe also mit dem in Kalkmilch löslichen Theile identisch ist.

A. Alkoholischer Auszug. Beim Abdestilliren des Alkohols schied sich ein mit unverseiften Fetten gemischtes Gemenge von Kalkseifen aus, welches von dem Schmiermaterial der Maschinen herrührt; doch scheint in demselben auch Cholesterin enthalten zu sein. Der Umstand, dass dieses alkoholische Extract Phosphorsäure und nicht unerhebliche Mengen von Stickstoff enthält, veranlasste den Vf., zu untersuchen, ob in demselben eine Lösung des von ihm schon längst als Bestandtheil der Rüben vermutheten Protagons oder eines dem thierischen Protagon ähnlich constituirten Körpers enthalten sei.* Die aus den alkoholischen Auszügen resultirende wässerige, eingedickte Lösung lieferte nach Zusatz von Alkohol eine gewisse Menge eines Stoffes, der mit dem später zu beschreibenden *Dextran* identisch ist; aus dem Filtrat wurden nach Verjagung des Alkohols mittels Barytwasser fette Säuren ausgeschieden, als deren Hauptbestandtheil sich Oelsäure erwies; die Natur der anderen fetten Säuren konnte wegen Mangels an Material vorläufig nicht ermittelt werden. Ausser den erwähnten Stoffen wurden noch Glycerinphosphorsäure, Betain und Mannit nachgewiesen. Aus der Untersuchung des alkoholischen Auszuges der Rübengallerte geht nun hervor, dass in demselben eine dem thierischen Protagon ähnlich constituirte Substanz, *Pflanzenprotagon* (Oxyprotagon?), enthalten sei, welche analog wie jenes leicht in fette Säuren, Glycerinphosphorsäure und Betain (Oxyneurin) zerfällt.

B. Die beim Kochen der Gallerte mit Kalkmilch erhaltene Lösung. Nach dem früher Erwähnten löst sich ein Theil der Rübengallerte beim Erhitzen sowohl mit reinem, als auch mit schwefelsäure- oder kalkhaltigem Wasser. In beiden Fällen geht ein stark rechtsdrehendes Gummi in Lösung; doch ist es vortheilhafter, Kalkmilch als Lösungsmittel anzuwenden, weil die Anwesenheit von Säuren eine theilweise Umwandlung des Gummis in Zucker veranlasst. Die nach längerem Kochen erhaltenen kalkhaltigen Lösungen wurden aussaturirt, vom gebildeten Niederschlage durch Abgiessen getrennt, auf dem Wasserbade concentrirt, mit Salzsäure gesättigt und endlich mit Alkohol versetzt, wodurch sich das Gummi in Form eines schleimigen, fadenziehenden Gerinnsels ausscheidet. Dasselbe wurde

* Der Vf. sprach sich schon im Mai 1869 in dieser Beziehung folgendermassen aus: „So wie es in dem Nervensystem der Thiere einen eigenthümlichen, äusserst complicirten Körper giebt, das Protagon, welcher beim Eingriff gewisser chemischer Agentien leicht in eine Base, Phosphorsäure, organische Säuren und Zucker zerfällt, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass auch in der Rübe ein derartig complicirter, leicht zerfallender Körper vorkommt, dessen eines Zersetzungsproduct die von mir aufgefundene Base Betain ist" etc.

durch wiederholtes Lösen, fractionirtes Fällen etc. gereinigt. Der Vf. erkannte dieses Gummi als ein Anhydrid der Dextrose (des Stärkezuckers) und nennt es *Dextran;* dasselbe ist identisch mit dem schon bisher als Gährungsgummi bekannten Körper. Eine unlösliche Modification desselben pflegt sich zuweilen in grösserer Menge in Spiritusfabriken beim Verdünnen der Melasse auszuscheiden und wurde bisher für Pectin gehalten. Diese Modification ist an und für sich zunächst unlöslich in Wasser, geht aber nach Zusatz einer gewissen Menge Alkohol theilweise in Lösung über; durch weiteren Zusatz von Alkohol lässt sich das Gummi wieder ausfällen. In Form des Melassen-Dextrans pflegt sich das Gummi auch zuweilen aus den Dicksäften des Reservoirs auszuscheiden.

Das *reine Dextran* ist ein weisser, völlig amorpher Körper, leicht löslich in Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit. Durch Alkohol wird es daraus als eine elastische, fadenziehende Masse gefällt. Die wässerige Lösung besitzt einen faden Geschmack, ist indifferent gegen Lackmus und wird durch neutrales essigsaures Blei nicht gefällt. Basisch-essigsaures Blei bringt in conc. Dextranlösungen einen voluminösen, kleisterartigen Niederschlag hervor; in verdünnten Lösungen entsteht dagegen keine Fällung. Mit Barytwasser giebt die nicht zu verdünnte Lösung eine Trübung, und es setzt sich nach einigem Stehen eine ölige Schicht ab. Eine alkalische Kupferlösung bewirkt einen hellblauen, schleimigen, durch Schütteln sich zusammenballenden Niederschlag; doch darf die Lösung nicht zu verdünnt sein. Diese Reaction ist um so empfindlicher, je alkalischer die Kupferlösung ist. Zu sehr conc. Dextranlösungen geben ebenfalls mit der Kupferlösung keinen Niederschlag; derselbe entsteht dann aber jedes Mal, wenn man vorsichtig unter Umschütteln Wasser zusetzt. Beim Kochen der verdünnten Dextranlösung mit Fehling'scher Kupferlösung tritt keine Reduction ein. Die empirische Formel des Dextrans ist $C_6H_{10}O_5$. Besonders charakteristisch ist das ausserordentlich starke optische Drehungsvermögen des Dextrans, indem dasselbe, ebenso wie der Rohzucker, nach rechts, aber dreimal stärker dreht. Die einzelnen Bestimmungen weichen unter einander ab; der Verf. hält diejenige für die richtige, wonach das Dextran im Mittel + 302°* Soleil-Ventzke drehen würde. Die specifische Rotation ist dann $\alpha = + 222°$ Die Auflösungen des Dextrans besitzen ein specifisches Gewicht, welches genau dem einer gleichprocent. Zuckerlösung entspricht. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht das Dextran allmälig in Traubenzucker über, schneller und vollständiger beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei 120—125° C. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet sich keine Schleimsäure; wohl aber lässt sich Oxalsäure nachweisen. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure entsteht eine amorphe, in Alkohol lösliche Nitroverbindung.

Die von dem Vf. in der Gallerte aufgefundenen Stoffe sind demnach, abgesehen von dem Aschengehalte u. dem anhängenden Fette: Wasser, Mannit, Protagon oder ein dem thierischen Protagon ähnlicher, phosphor- u. stickstoffhaltiger Körper (Oxyprotagon), Dextran etc Durch die angestellten Untersuchungen und erhaltenen Resultate gelangte der Vf. zu dem Schlusse, dass die Rübengallerte identisch mit dem in den Zellen der Rübe befindlichen Protoplasma ist, welche Annahme auch am besten sämmtliche bisher gemachte Beobachtungen über das Auftreten (bei der Verarbeitung unreifer Rüben, bei denjenigen Saftgewinnungs-Methoden, wo Rübenbrei verwendet wird, die Zellenwände also zerrissen werden) und Verhalten der Gallerte erklärt. Er spricht zugleich die Ansicht aus, dass das Verschwinden des in jungen Zellen in grösster Menge vorhandenen Protoplasmas mit der Zuckerbildung Hand in Hand geht, und dass also dieser Stoff als die Muttersubstanz, aus welcher der Zucker entsteht, betrachtet werden kann. Das Vorkommen und Verhalten des Protoplasmas in dem Rohsafte macht einige im praktischen Betriebe beobachtete Erscheinungen erklärlich. Beim Scheiden, resp. Erhitzen mit Kalk, zerfällt der eine Bestandtheil, das Protagon, leicht unter Bildung von fetten Säuren, Glycerinphosphorsäure, Betain (und Mannit?), wovon die ersteren als Kalkseifen in den Scheideschlamm übergehen, während die anderen Stoffe gelöst bleiben.

Das Dextran, welches der Einwirkung des Kalks energischer widersteht, scheint bei dem alten Scheideverfahren weniger schädlich zu sein, da die in der Flüssigkeit schwimmenden Plasmakügelchen von dem gerinnenden Eiweiss eingehüllt und in die Schaumdecke mit übergerissen werden. Bei der Jelinek'schen Scheidung kann jedoch dieses Ergriffenwerden bei der durch die einströmende Kohlensäure bewirkten heftigen Bewegung nicht eintreten, und das Plasma verbleibt im Safte (da es annähernd dasselbe specifische Gewicht hat, wie der Scheidesaft), geht mit durch die Presstücher u. wird sogar von der Knochenkohle nicht zurückgehalten. Das Dextran löst sich nun allmälig unter Bildung der löslichen Modification auf und beginnt von da ab die Rolle eines der mächtigsten Melassenbildner zu spielen Das Dextran findet sich natürlich in grösster Menge angehäuft in der Melasse und kann in derselben leicht nachgewiesen werden durch Verdünnen von etwa 200 bis 300 Grm. Melasse mit etwa 100 C.-C. Wasser, starkes Ansäuern mit Salzsäure und Zumischen von Alkohol.

---

* In Graden nach Soleil-Ventzke für die Normalmenge von 26,048 Grm. Substanz in 100 C.-C. Flüssigkeit berechnet.

so lange als noch eine Trübung entsteht, wobei das Dextran sich als flockige, fadenziehende, klebrige Masse ausscheidet. Nach dem Absetzen wird die Flüssigkeit vom Bodensatze abgegossen, derselbe in Wasser gelöst, allenfalls filtrirt, wieder mit Alkohol gefällt, und diese Operation zwei oder drei Mal wiederholt, bis das Dextran genügend rein ist. Schliesslich wird die charakteristische Kupferreaction vorgenommen. Natürlich haftet das Dextran auch vielen Rohzuckern an.

Der Vf. beabsichtigt, die begonnenen Untersuchungen fortzusetzen, und seiner Zeit weitere Mittheilungen folgen zu lassen. (Zeitschr. d. Ver. f. Rübens.-Ind. **24**. 309; Pol. C.-Bl. **29**. 53.)

## 7. Analytische Chemie.

**Th. Schlösing**, *Bestimmung des atmosphärischen Ammoniaks.* Der Apparat, den Vf. beschreibt, gestattet binnen wenig Stunden mehr als 3000 Liter Luft zu aspiriren und das darin enthaltene Ammoniak zu bestimmen. Derselbe besteht aus einer Glasglocke von etwa 3 Lit. Inhalt, die oben tubulirt ist. Die untere Oeffnung ist durch ein Platinblech verschlossen, welches von 300 Löchern mit $^1/_2$ Mmtr. Durchmesser durchbohrt ist. Die Glocke ruht auf drei Glaskugeln auf dem Boden eines cylindrischen Gefässes, welches etwas weiter und etwa halb so hoch ist, als sie selbst und etwa in der Hälfte seiner Höhe an der Seitenwand eine weite Tubulatur hat. Durch einen Kautschukring ist der Zwischenraum zwischen Glocke und äusserem Gefässe oben luftdicht verschlossen, so dass ein durch die seitliche Tubulatur eintretender Luftstrom nur durch die Löcher des Platinbodens in die Glocke eintreten kann. Die obere Oeffnung der Glocke ist durch ein weites Rohr mit einem Aspirator verbunden. Man giesst nun etwa 300 C.-C. mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser in die Glocke und setzt den Aspirator in Thätigkeit. Die Luft strömt durch die Tubulatur des umschliessenden Gefässes und steigt perlend durch die Flüssigkeit in der Glocke auf unter vollständiger Absorption des Ammoniaks. Als Aspirator benutzt Vf. eine Glasröhre, durch welche er einen Dampfstrahl bläst. Der Apparat ist zu diesem Zwecke noch mit einem 12 Liter fassenden Dampfkessel versehen, der ein Wasserstandsrohr, ein Manometer und eine Speisepumpe hat und auf einem kleinen eisernen Ofen steht. Er verdampft in der Stunde 2,5 Kgrm. Wasser. Dieser Dampf wird nun durch ein enges, schwach konisch verjüngtes Rohr geblasen, dessen Oeffnung 2 Mmtr. beträgt u. seitlich in das Rohr mündet, das mit dem Tubulus der Glocke verbunden ist. Um die Luftmenge zu messen, aspirirt Vf. mittels eines engen Röhrchens einen Theil des Gemenges von Luft und Wasser, welches aus dem Apparate entweicht u. bestimmt darin durch Condensation den Wasserdampf u. die Luftmenge. Demnach braucht man blos im Ganzen die Quantität des während der Aspirationszeit verdampften Speisewassers zu bestimmen, um ein Maass für die Luft zu haben. Natürlich muss während dieser Zeit der Druck im Kessel und die Höhe der Flüssigkeitssäule der Glocke unverändert bleiben. Als passendste Grösse hat Vf. hier den Druck von 30 Cmtr. Quecksilber und 300 C.-C. Wasser gefunden. Vergleichende Bestimmungen, die Vf. mit diesem Apparate ausgeführt hat, ergaben, dass aus einer Luft von bekanntem Ammoniakgehalte, wenn dieser letztere innerhalb der Grenzen 0,03 u. 1 Mgrm. per Lit. schwankte, das Ammoniak auf 80 resp. 90 p. c. absorbirt wurde. (C. r. **80**. 265.)

**F. A. Falck**, Ueber die *Chlorbestimmung im Harne.* Vf. benutzt die von Volhard (C.-Bl. 1874. 407) angegebene Methode zur Bestimmung des Silbers in sauren Flüssigkeiten. 10 C.-C. des filtrirten Harns werden nach Zusatz von chlorfreiem Salpeter u. kohlens. Natron in einer Platinschale eingedampft, verascht, die weisse Salzmasse mit Hülfe von Wasser sorgfältig in ein Becherglas gespült und gelöst. Diese alkalische Flüssigkeit wird mit reiner Salpetersäure angesäuert und nach Zusatz von 5 C.-C. Eisenalaunlösung mit Hülfe von 1—2 Tropfen der titrirten Rhodanammoniumlösung blutroth gemacht. Jetzt wird von der titrirten Silberlösung so lange tropfenweise zugesetzt, bis die rothe Färbung der Flüssigkeit eben verschwunden ist. Die so verbrauchte Menge Silberlösung entspricht nicht ganz dem in der Flüssigkeit enthaltenen Chlor, weil beim Veraschen mit Salpeter sich stets salpetrigs. Salze bilden und die durch den Zusatz von Salpetersäure frei werdende salpetrige Säure die Endreaction stört. Man erhält nur einen annähernden Werth für den Chlorgehalt. Jetzt werden wieder 10 C.-C. Harn verascht, die Lösung mit Salpetersäure stark sauer gemacht u. gemäss der Annäherungsprobe mit einem Ueberschusse von Silberlösung versetzt, so dass alles vorhandene Chlor an Silber gebunden ist. Diese Mischung wird auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung der salpetrigen Säure erhitzt, abgekühlt, mit 5 C.-C. Eisenalaunlösung versetzt und von der Rhodanammoniumlösung tropfenweise so lange zugesetzt, bis die rothe Färbung des gebildeten Rhodaneisens eben nicht mehr schwindet. Die Differenz zwischen den verbrauchten C.-C. Silber- und Rhodanammoniumlösung entspricht dann dem in dem Harne enthaltenen Chlor. Hat man soviel Harn zur Verfügung, dass die Menge nur zu einer Bestimmung hinreicht, so wird die alkalische Harnaschenlösung mit Salpetersäure ganz schwach sauer gemacht u. nur so lange Silberlösung zugesetzt, bis neben dem weissen Chlorsilber gelbes phosphors. Silber ausfällt. Das Chlor ist alsdann vollständig an Silber

gebunden, die salpetrige Säure wird nach Zusatz von Salpetersäure durch Erhitzen verjagt und, wie oben angegeben, weiter verfahren. Die Bestimmung des Chlorgehaltes anderer thierischer Flüssigkeiten wird analog wie im Harne auszuführen sein. (Ber. Chem. Ges. 8. 12.)

**Pr. Lagrange**, *Titrirverfahren für Kupfer.* Dieses von uns bereits früher (C.-Bl. 1874. 695) citirte, auf bekannten Thatsachen beruhende, jedoch in der Ausführung neue Titrirverfahren wird vom Vf. folgendermaassen beschrieben: Dasselbe besteht darin, dass man das Kupfer durch Kalihydrat oder Natronhydrat fällt, das gefällte Kupferoxyd in weinsteinsaurem Kali oder Natron löst, Alkali hinzufügt und die entstandene blaue Lösung mit einer in Bezug auf ihren Gehalt bekannten Lösung von Glykose in der Siedhitze bis zur Entfärbung versetzt, wobei Kupferoxydul entsteht. — *Bereitung der Normalflüssigkeit.* Von raffinirtem, mit Alkohol gewaschenem, ganz reinem und trockenem Zucker (derselbe muss im Polarimeter 100° zeigen) wiegt man 1 Grm. ab, löst in etwas Wasser, fügt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und erhitzt zum Kochen, wodurch die Umwandlung in Invertzucker erfolgt. Die Lösung verdünnt man zu 1 Lit., worin sich 1,050 Grm. Invertzucker befindet ($C_{12}H_{11}O_{11} : C_{12}H_{12}O_{12} = 177{,}1 : 186 = 1 : 1{,}050$). Um den Reductionswerth dieser Lösung zu bestimmen, wägt man etwa 0,3 Grm. galvanisch niedergeschlagenes Kupfer ab, löst dieses in Salpetersäure und fällt es in der Kälte durch Kali- und Natronhydrat als Kupferoxydhydrat aus. Dieses löst man in 7—8 Grm. neutralem weinsauren Kali oder Natron, fügt etwa 8 Grm. Kali- oder Natronhydrat hinzu und bringt das Volumen der Lösung auf z. B. 200 C.-C. Von dieser Lösung bringt man 20 C.-C. in eine Porzellanschale, erhitzt zum Sieden und fügt aus einer Bürette tropfenweise von der Zuckerlösung hinzu, bis die blaue Färbung verschwunden. Aus dem Verbrauche berechnet sich der Gehalt der Titerflüssigkeit. — *Bestimmung des Kupfers in einem Erze etc.* Man bringt 0,5 Grm. eines Erzes mittels Salpetersäure in Lösung, scheidet, wenn mehr als Spuren von Eisen vorhanden sind, dieses durch Ammoniak ab, filtrirt, wäscht aus, fügt 2—3 Grm. Alkali zur Lösung und vertreibt das Ammoniak durch Kochen, wobei sich gleichzeitig das Kupfer als braunes Kupferoxyd und vorhandenes Silber als Silberoxyd abscheiden. Darauf fügt man 7—8 Grm. weinsteins. Kali oder Natron u. etwa dieselbe Menge kaustisches Alkali hinzu, wodurch sich das Kupfer schön blau auflöst, das Silber bleibt ungelöst. Diese blaue Lösung bringt man auf 1 Lit. und titrirt 20 C.-C. davon in oben beschriebener Weise mittels der Zuckerlösung. Das Kupferoxydul setzt sich schnell ab, daher kann man die Entfärbung sicher erkennen. — *Bronzen* erhitzt man mit Salpetersäure und scheidet Zinn als Zinnsäure ab; die entstehende Lösung behandelt man wie vorher. Münzen löst man in Salpetersäure, fällt Kupfer und Silber gleichzeitig als Oxyde mittels Kalis oder Natrons und löst aus dem Gemenge beider das Kupfer mittels weinsauren Alkalis bei Gegenwart von Alkali; die filtrirte Lösung titrirt man wie vorher. Die von Lagrange angegebenen analytischen Belege stimmen in für technische Zwecke befriedigender Weise. (Ann. Chim. Pharm. [5] 3. 478; B.- u. Hüttenm. Ztg. 34. 56.)

**R. Apjohn**, Apparat zur *Bestimmung des Harnstoffs* mittels unterbromigs. Natrons. (Chem. N. 31. 36.)

## 8. Technische Chemie.

**Eug. Peligot**, Bemerkungen über die *Mineralsubstanzen* des Rübensaftes und über die daraus zu gewinnende *Potasche.* (C. r. 80. 219.)

**G. Lunge**, Ueber die neuesten Fortschritte in der *Soda- und Chlorkalk-Industrie* in England. Fortsetzung. (Pol. J. 215. 54.)

**K. Lieber**, Ueber *Sodafabrication.* Vf. veröffentlicht eine Methode zur Darstellung von Aetznatron oder kohlens. Natron u. Salpetersäure aus Chilisalpeter, welche ihm für Preussen im Jahre 1867 patentirt worden ist. (Ber. Chem. Ges. 8. 49.)

**Salvetat**, Bericht über die neueren Fortschritte in der *Porzellanfabrication.* (Bull. de la soc. d'enc. [3] 2. 83.)

**E. Paschen**, Verwerthung der *Hohofenschlacken zu Bausteinen.* (D. Ind.-Z. 1875. 43.)

**M. Janoyer**, Untersuchungen über die *Textur des Schmiedeeisens.* (B.- u. Hüttenm. Ztg. 34. 53.)

**H. Hartmann**, *Reiseskizzen* aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika. (B.- u. Hüttenm. Ztg. 34. 54.)

**Jeanmaire**, Ueber ein neues *alkalisches Solidblau.* (Pol. J. 215. 77.)

**P. Lagrange**, Ueber die Einwirkung von *Barythydrat auf gewisse mineralische und organische Bestandtheile im Safte der Zuckerrübe.* (C. r. 80. 397.)

# Weitere Mittheilungen über Wirkungen der Salicylsäure,

von

H. Kolbe.

Ich nehme von den vorstehenden, theoretisch wie praktisch sehr interessanten Beobachtungen Neubauer's (C.-Bl. 1875. 154) Veranlassung, im Anschlusse an dieselben hier über einige Erfahrungen zu berichten, welche ich über die Wirkungen der Salicylsäure weiter gesammelt habe.

Die früher (Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 10. 110) gemachte Beobachtung, dass die mit der Salicylsäure isomeren beiden Säuren, die Paraoxybenzoësäure und die Oxybenzoësäure, nicht das Vermögen besitzen, sowie es die Salicylsäure vermag, die Pilzbildung im Biere zu verhindern, machte es sehr wahrscheinlich, dass beide auch bei der Gährung des Zuckers durch Hefe sich indifferent verhalten. Immerhin schien es geboten, darüber Versuche entscheiden zu lassen.

Ich habe deshalb zunächst je 500 C.-C. einer 10procentigen Zuckerlösung mit je 4 Grm. guter Presshefe vermischt, und der einen Mischung 0,25 Grm. Salicylsäure, der zweiten ebenso viel Paraoxybenzoësäure, der dritten die gleiche Menge Oxybenzoësäure, der vierten Nichts zugesetzt. Diese vier Flüssigkeiten wurden in offenen mit Filtrirpapier bedeckten Bechergläsern neben einander auf Holzklötzen in einen geräumigen Kasten von Eisenblech, dessen Boden mit Sand bedeckt war, gestellt, worin die Temperatur mittels einer kleinen Gasflamme ununterbrochen auf 33—35° erhalten wurde.

Schon nach 6 Stunden begann in allen Gläsern, mit Ausnahme desjenigen, welches die Salicylsäure haltende Zuckerlösung einschloss, und dessen Inhalt von Anfang bis zu Ende klar blieb, Kohlensäureentwickelung und starke Trübung.

Da die Presshefe nicht recht energisch wirkte, und mir ihre Güte zweifelhaft schien, so habe ich jene Versuche mit frischer Bierhefe bester Qualität, welche ich der Gefälligkeit des Hrn. Brünings, Braumeister der hiesigen renommirten Vereinsbierbrauerei, verdanke, wiederholt und weiter ausgeführt. Je 1000 Grm. einer 12procentigen Zuckerlösung, mit käuflichem Traubenzucker bereitet, wurden in geräumigen Bechergläsern mit je 5 Grm. Bierhefe versetzt und gut durchgerührt. Eine dieser Gährungsflüssigkeiten vermischte ich mit 0,25 Grm. Salicylsäure in warm gesättigter wässeriger Lösung, eine zweite mit 0,5 Grm. Paraoxybenzoësäure, eine dritte erhielt keinen weiteren Zusatz. Die drei mit Papier bedeckten Bechergläser wurden in dem Schranke von Eisenblech auf 35° erhitzt und möglichst constant auf dieser Temperatur erhalten.

Nach 6 Stnd. war die Zuckerlösung, welcher nur Hefe zugefügt war, in starker perlender Gährung, ebenso die, welche 0,5 Grm. Paraoxybenzoësäure beigemischt hielt. Die 0,25 Grm. Salicylsäure enthaltende Mischung befand sich gleichfalls in Gährung, doch war die Gasentwickelung bei Weitem nicht so stark, wie in den beiden anderen Gefässen.

Die kleine Menge von 0,25 Grm. Salicylsäure reichte demnach nicht hin, um die Wirkung der 5 Grm. Bierhefe auf 120 Grm. gelösten Zuckers ganz aufzuheben. Ich fügte deshalb nach Verlauf von 6 Stunden eine neue Menge Salicylsäure und zwar dies Mal 0,1 Grm. hinzu, so dass nun die Gährungsflüssigkeit im Ganzen 0,35 Grm. davon enthielt. Diese kleine Vermehrung des Salicylsäuregehaltes bewirkte sichtliche Verringerung der Kohlensäureentwickelung, ohne jedoch die Gährung ganz zu sistiren. Erst als nach weiteren 4 Stunden nochmals 0,15 Grm. Salicylsäure, in Lösung, eingerührt waren, hörte die Gährung auf, die Flüssigkeit fing an sich zu klären und zeigte anderen Tages auf der Oberfläche keine Spur von Schaum. Die Hefe lag wirkungslos auf dem Boden des Gefässes. Die Lösung enthielt noch eine beträchtliche Menge Zucker und schmeckte deutlich süss.

0,5 Grm. Salicylsäure sind demnach hinreichend, um die durch 5 Grm. Bierhefe bewirkte, in Fluss befindliche Gährung von 120 Grm. Zucker, in 1 Liter Wasser gelöst, aufzuheben, während die gleiche Menge Paraoxybenzoësäure, wie zuvor bemerkt, den Gährungsprocess weder aufhielt noch schwächte.

Um zu erfahren, ob eine grössere Menge Paraoxybenzoësäure einen Einfluss übe, habe ich jener Gährungsflüssigkeit, die von Anfang an bereits 0,5 Grm. davon enthielt, 10 Stdn. später, wo sie noch deutlich süss schmeckte, die gleiche Menge Paraoxybenzoësäure zugemischt, so dass sie nun im Ganzen 1 Grm. davon gelöst enthielt. Aber auch diese beträchtliche Menge erwies sich wirkungslos. Nach weiteren 24 Stdn. befand sich die Zuckerlösung noch in voller Gährung.

Dieses Ergebniss steht im Einklange mit denen früherer Versuche, durch welche Dr. von Meyer und ich nachgewiesen haben, dass die Paraoxybenzoësäure, wie auch die isomere Oxybenzoësäure, die Pilzbildung auf Bier in offenen Gefässen ebensowenig verhindert, wie sie der Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin keinen Widerstand leistet.

Es ist im hohen Grade auffallend, und gegenwärtig durchaus nicht zu erklären, dass, während die Salicylsäure stark antiseptisch wirkt, und insbesondere die Alkoholgährung hemmt, die mit ihr gleich zusammengesetzte Paraoxybenzoësäure, welche beim raschen Erhitzen ebenso leicht wie die Salicylsäure in Carbolsäure und Kohlensäure zerfällt, welche fast genau unter denselben Bedingungen aus Carbolsäure und Kohlensäure sich wieder zusammensetzen lässt, wie die Salicylsäure, und welche durch einfachen, glatt verlaufenden Umsetzungsprocess direct aus der Salicylsäure hervorgebracht werden kann, der antiseptischen Eigenschaften, wie es scheint, ganz und gar entbehrt.

Wir stehen hier vor einem der vielen vorerst noch unlösbaren Naturräthsel, zu deren Erklärung uns gewiss später einmal eine vielleicht auf fremdem Gebiete gemachte Entdeckung den Schlüssel liefert. Ich erachte im Augenblicke jedes Philosophiren über den Grund des so verschiedenen physiologisch chemischen Verhaltens der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure für unnütz und ergebnisslos. Auch die modernste Lagerungschemie, welche sonst nie um Interpretation chemischer Vorgänge in Verlegenheit ist, wird hier schwerlich eine Erklärung zu finden wissen.

Nicht minder auffallend ist die Erfahrung, dass nur die freie Salicylsäure antiseptisch wirkt, dass dagegen die wässerigen Lösungen ihrer neutralen Salze sich, wie es scheint, ganz indifferent verhalten.

Als ich im vergangenen Sommer die Beobachtung machte, dass ein kleiner Zusatz von Salicylsäure zu süsser Milch das Sauerwerden zwar nicht verhindert, aber doch verlangsamt, und dabei erwog, dass die saure Eigenschaft der Salicylsäure selbst das Sauerwerden der Milch bis zu einem gewissen Grade beschleunigen müsse, kam ich auf den Gedanken, dass ein neutrales salicylsaures Salz, z. B. salicylsaures Natron, in wässeriger Lösung der Milch beigemischt, das Gerinnen derselben länger aufhalten möchte, als die freie Salicylsäure, weil die das Coaguliren bewirkende Milchsäure im Augenblicke des Entstehens gleich sich mit dem Natron des salicylsauren Natrons verbinden kann, während dann die so nach und nach frei werdende Salicylsäure der Fermentation des Milchzuckers und der Milchsäurebildung entgegenwirkt, resp. sie verlangsamt.

Aus dem nämlichen Grunde glaubte ich, werde salicylsaures Natron die Pilzbildung auf in weitem offenen Gefässe an der Luft stehendem Biere ebenso verhindern, wie die Salicylsäure selbst, welche durch die unter diesen Verhältnissen im Biere rasch entstehende Essigsäure aus dem Natronsalze voraussichtlich frei gemacht wird.

Beide Voraussetzungen haben sich als irrig erwiesen. Die an Natron gebundene Salicylsäure hält weder die Pilzbildung im Biere auf (die Pilzbildung tritt nicht eine Stunde später ein, als in dem daneben stehenden Gefässe mit Bier, welches

keinen Zusatz erhalten hat), noch übt sie in jener Form den geringsten hemmenden Einfluss auf das Sauerwerden der Milch.

Jene Erfahrungen machten es von vornherein wahrscheinlich, dass neutrales salicylsaures Natron auch die Alkoholgährung nicht hindert, noch aufhält. Um darüber Gewissheit zu bekommen, habe ich 1000 Grm. jener 12 procent. Traubenzuckerlösung genau wie bei obigen Versuchen mit 5 Grm. frischer Bierhefe und mit einer wässerigen Lösung von salicylsaurem Natron versetzt, welche genau 1 Grm. Salicylsäure enthielt. Es war demnach der Gährungsflüssigkeit in Form von Natronsalz noch ein Mal so viel Salicylsäure einverleibt, als davon im Hydratzustande genügt, die Gährung ganz und gar zu verhindern.

Demungeachtet gerieth jene Mischung nach wenigen Stunden in ebenso lebhafte und anhaltende Gährung, später unter reichlicher Absonderung von Hefe auf der Oberfläche derselben, wie die gleiche Mischung von Zuckerlösung und Hefe allein, welche zum Vergleiche mit jener zusammen angesetzt war.

Die wässerige Lösung des neutralen salicylsauren Natrons vermag die Bildung organisirter Substanzen überhaupt so wenig zu verhindern, dass in ihr selbst bei längerem Stehen in einer gut verschlossenen Flasche eine reichliche Absonderung von Conferven stattgefunden hat, während gleichzeitig bereitete wässerige Lösungen der Salicylsäure mit 2, 1 u. 0,5 pro Mille Salicylsäuregehalt jetzt nach 6 Monaten noch vollkommen klar und unverändert sind.

Um zu erfahren, ob andere Verbindungen der Salicylsäure die Alkoholgährung hemmen, habe ich 1000 Grm. jener 12 procent. Traubenzuckerlösung mit 5 Grm. frischer Bierhefe und dann mit 0,55 Grm. Gaultheriaöl, und zwar reinem aus Salicylsäure u. Holzgeist bereiteten Salicylsäure-Methyläther gemischt (diese 0,55 Grm. Aether entsprechen 0,5 Grm. Salicylsäurehydrat). Die Gährung erfolgte darin ebenso früh, wie in einer daneben stehenden gleichen Zuckerlösung, der nur Hefe zugesetzt war. Der Methyläther der Salicylsäure vermag also ebenso wenig wie ihr Natronsalz die Wirkung der Hefe aufzuheben.

Im Verlaufe obiger Versuche drängte sich mir die Frage zur experimentellen Beantwortung auf, welchen Einfluss andere, zur Salicylsäure in nächster Beziehung stehende Verbindungen, insbesondere der Alkohol und das Aldehyd derselben, sodann auch das Salicin auf die Alkoholgährung ausüben.

Der Umstand, dass das Saligenin und das Salicylsäure-Aldehyd, während sie aus dem Salicin und Helicin durch Emulsin abgeschieden werden, die Wirkung des Emulsins auch dann nicht hemmen, noch weniger vernichten, wenn sich eine erhebliche Menge davon in den Flüssigkeiten angesammelt hat, macht es von vornherein wahrscheinlich, dass die genannten Verbindungen auch zur Alkoholgährung sich indifferent verhalten.

In der That gährt ein Gemisch von 1000 Grm. 12 procent. Traubenzuckerlösung und 5 Grm. Bierhefe nach Zusatz von 1 Grm. Saligenin, resp. von 2 Grm. Salicin genau so, wie ohne diesen Zusatz. Auch das Salicylsäure-Aldehyd, von welchem ich einer gleichen, 5 Grm. frischer Hefe beigemischt enthaltenden Zuckerlösung 0,5 Grm. zusetzte, war wirkungslos. Auch hier trat alsbald Gährung ein, nur schien mir dieselbe etwas langsamer zu verlaufen, als in der ausser Hefe keine fremden Beimengungen enthaltenden Zuckerlösung.

Nach diesen Erfahrungen drängte es mich, noch einen letzten Versuch mit der der Salicylsäure homologen Kresotinsäure anzustellen, wovon Hr. Stud. Ihle, welcher in meinem Laboratorium das Verhalten des Kresol-Natrons und Kresol-Kalis gegen Kohlensäure studirt, gerade eine grössere Menge aus dem Kresol-Natron gewonnen hatte.

Das Ergebniss entsprach ganz meinen Erwartungen. Die Kresotinsäure* hält den Gährungsprocess geradeso auf, wie die Salicylsäure. Als ich 1000 Grm. 12proc. Traubenzuckerlösung, nachdem 5 Grm. frischer Bierhefe zugegeben waren, mit einer warmen wässerigen Lösung von 0,25 Grm. Kresotinsäure vermischte und diese Gährungsflüssigkeit auf 35° erhitzte, trat nach einigen Stunden Gährung ein, die jedoch viel weniger stürmisch verlief, als in der nur Hefe enthaltenden Zuckerlösung. Also auch hier genügen 0,25 Grm. Kresotinsäure ebenso wenig, den Gährungsprocess zu unterdrücken, wie 0,25 Grm. Salicylsäure unter gleichen Bedingungen dazu nicht ausreichten.

Als ich aber bei einem zweiten Versuche mit neuer Gährungsflüssigkeit die doppelte Menge Kresotinsäure, also 0,5 Grm., anwandte, kam die Zuckerlösung nicht in Gährung; nach drei Tagen war sie noch vollkommen klar.

Ich bemerke hierzu, dass die benutzte Kresotinsäure wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Kresotinsäuren ist. Wenn es Hrn. Ihle gelingt, diese einander sehr ähnlichen Säuren scharf von einander zu trennen, so wird derselbe mit den reinen Verbindungen jene Gährungsversuche wiederholen und sehen, ob die eine energischer wirkt als die andere. Ich lasse grössere Mengen Thymotinsäure und Eugentinsäure darstellen, um auch mit diesen der Salicylsäure nahestehenden Verbindungen zu prüfen, ob und welchen Einfluss sie auf den Verlauf der Alkoholgährung ausüben.

Ich habe in Gemeinschaft mit Dr. von Meyer angefangen, noch einige der Salicylsäure nach anderer Richtung hin verwandte Verbindungen auf ihre antiseptischen Eigenschaften zu prüfen, nämlich verschiedene Derivate derselben, wie die Chlor-Nitro-Oxysalicylsäure, Gallussäure etc., sodann insbesondere die Chlorsalylsäure u. die Salylsäure.

Nach einem vorläufigen Versuche scheint die Chlorsalylsäure der Salicylsäure bezüglich der Eigenschaft, die Gährung des Zuckers zu verhindern, nicht viel nachzustehen. Möglich, dass auch die Salylsäure stark antiseptisch wirkt. Die isomere Benzoësäure entbehrt, wie uns ein vorläufiger Versuch gelehrt hat, der antiseptischen Eigenschaften zwar nicht ganz, steht aber in dieser Beziehung weit hinter der Salicylsäure zurück. Ein Liter mit 5 Grm. Bierhefe versetzter 12 procent. Zuckerlösung gerieth bei 35° nach kurzer Zeit in lebhafte Gährung, nachdem ihr 0,5 Grm. Benzoësäure in Lösung zugefügt war. Auch die doppelte Menge Benzoësäure, also 1 Grm. hebt die Gährung nicht auf, doch wird dieselbe dadurch beträchtlich geschwächt.

Wenn es gestattet ist, aus den bis jetzt gesammelten Erfahrungen einen allgemeinen Schluss zu ziehen, so will es scheinen, dass nur die freie Salicylsäure, aber nicht die isomeren Säuren (Paraoxybenzoësäure u. Oxybenzoësäure), noch die Salze und Aether der Salicylsäure, noch auch die chemisch verwandten Verbindungen, wie Saligenin, salicylige Säure und Salicin, antiseptisch wirken.

Diese wunderbaren Eigenschaften der Salicylsäure in Verbindung mit dem günstigen Umstande, dass sie keinen Geruch und wenig Geschmack besitzt und dass sie in ziemlichen Dosen innerlich genommen werden kann, ohne der Gesundheit zu schaden, wodurch sie sich insbesondere vor der Carbolsäure auszeichnet, haben ihr in kurzer Zeit mancherlei erfolgreiche Anwendungen verschafft, und sicher wird man sich ihrer in Zukunft noch zu vielen Zwecken bedienen, an welche gegenwärtig vielleicht noch gar nicht gedacht wird.

Wie die Salicylsäure zur Haltbarmachung des Weines und auch des Bieres demnächst zuverlässig benutzt werden wird, so gewinnt sie künftig vielleicht eine Verwendung, um Wasser vor Fäulniss zu schützen und demselben auf längere Zeit Wohlgeschmack zu erhalten.

*Die benutzte Kresotinsäure war vollkommen frei von Salicylsäure; das zu ihrer Darstellung verwandte Kresol war nach einem höchst einfachen, von Ihle mit Erfolg benutzten Verfahren von jeder Spur Phenol vollständig befreit.

Bekanntlich kommen während längerer Seereisen, besonders auf den Segelschiffen, häufige Erkrankungen vor infolge des Genusses von dem in Fässern mitgeführten Wasser, welches allmälig verdirbt. Sollte ein geringer Zusatz von Salicyls. dieses Wasser Monate lang conserviren, so wäre das gewiss ein Fortschritt und ein erheblicher Gewinn.

Um Versuchen im Grossen, welche endgültig entscheidend sind, und wozu vielleicht einer unserer grossen Rheder die Hand bietet, eine Unterlage zu geben, habe ich seit dem letzten 5. Decbr. in einem geheizten Zimmer eine Reihe von neuen Fässern liegen, welche mit reinem Trinkwasser (Leipziger Wasserleitungswasser) theils ohne jeglichen Zusatz, theils mit Zusatz verschiedener kleiner Mengen Salicylsäure (im Maximum 1 Grm. auf 20000 Grm. Wasser) gefüllt sind.

Nach 4 Wochen war das Salicylsäure beigemischt haltende Wasser vollkommen klar und wohlschmeckend, wogegen das Wasser, dem Nichts zugesetzt war, schon einen starken Beigeschmack angenommen hatte. Ich werde diese Fässer bis in den nächsten Sommer hinein liegen lassen und den Inhalt von Woche zu Woche auf Klarheit und Geschmack prüfen; ich hoffe damit zugleich feststellen zu können, in welch geringster Menge die Salicylsäure das Wasser vor Fäulniss schützt.

Ich bemerke dabei, dass die oberen Spundlöcher offen und mit salicyrter Baumwolle, welche zu chirurgischen Zwecken jetzt mehrfach benutzt und in den Handel gebracht wird, lose bedeckt sind, um die eintretende Luft zu filtriren. Ich bin überzeugt, dass diese Filtration der Luft, welche sich auch an den grossen Wasserfässern der Schiffe leicht anbringen lässt, allein schon einen günstigen Einfluss auf die Conservirung des Trinkwassers ausübt.

Die Salicylsäure hat infolge ihrer Eigenschaft, Gährung und Fäulniss erregende Substanzen wirkungslos zu machen, Pilzbildung zu verhindern, und demnach wahrscheinlich auch die schädlichen Einflüsse contagiöser Stoffe zu vernichten, als Heilmittel wie auch zur Pflege des Körpers* bereits mannigfache Verwendung gefunden. Sie zeichnet sich vor der in manchen Fällen ähnlich wirkenden u. vielfach benutzten Carbolsäure vortheilhaft dadurch aus, dass sie, wie schon bemerkt, keinen Geruch und nur wenig süsslich-sauren Geschmack hat, dass sie innerlich genommen der Gesundheit nicht nachtheilig ist und nicht oder nur wenig corrodirend wirkt.

Zahlreiche Versuche über ihre Verwendbarkeit bei chirurgischen Operationen, welche im Leipziger Hospital vom Geh.-Rath Prof. Thiersch und auch anderwärts angestellt und fortgesetzt werden, haben dem Vernehmen nach sehr günstige Resultate gegeben. Auch bei geburtshülflichen Operationen ist sie mit gutem Erfolge an Stelle der Carbolsäure angewandt worden. Hr. Dr. med. Fehling, Assistenzarzt an der Leipziger unter Direction des Herrn Geh.-Rath Prof. Credé stehenden gynäko-

*Seit Jahresfrist benutzte ich mit Salicylsäure und ein paar Tropfen künstlichem Salicylsäure-Methyläther vermischtes Zahnpulver, wie auch eine mit etwas reinem künstlichen Gaultheriaöl versetzte alkoholische Lösung von Salicylsäure, welche, in kleiner Menge in lauwarmem Wasser vertheilt, ein vorzügliches sogen. Mundwasser liefert, mit Erfolg zur Reinhaltung der Zähne und des Mundes. Der Gebrauch solchen Wassers, zumal nach genommener Mahlzeit, nach dem Genusse von Kaffee etc. stellt sofort reinen Geschmack im Munde her und benimmt meist auch übeln Geruch des Mundes, woran Manche dauernd leiden. Ebenso hat sich die Salicylsäure als vortreffliches Mittel bewährt, dem riechenden Fussschweisse, woran Manche leiden, den übeln Geruch zu benehmen, also die Bildung der Buttersäure, Valeriansäure und der verwandten Säuren, welche die Füsse corrodiren, zu verhindern, ohne den Schweiss selbst zu unterdrücken. — Hr. Apotheker Paulcke in Leipzig, welcher auch die eben erwähnten Mischungen zum Reinhalten der Zähne und des Mundes in vorzüglicher Qualität in den Handel bringt, hat aus Salicylsäure, Talk, pulverisirter Seife und Amylum ein Streupulver bereitet, welches dem damit betupften Fusse ausser Beseitigung des Geruches auch eine angenehme Weichheit giebt. — Die Wirkung dieses Pulvers ist so vorzüglich, dass ich überzeugt bin, es wird demnächst jeder Soldat auf dem Marsche eine Büchse mit Salicylsäure-Streupulver im Tornister bei sich führen müssen.

logischen Anstalt, hat mir darüber eine briefliche Mittheilung gemacht, der ich Folgendes entnehme:

„Seit Juli d. J. wird die Salicylsäure in der hiesigen gynäkologischen Klinik ausschliesslich an Stelle der Carbolsäure verwendet: zur Desinfection der Hände, zu Vaginaldouchen, Bestreuen der Ulcera puerperalia etc. und zwar in Lösungen von 1 : 300 bis 1 : 900, oder als Pulver, gemischt mit Amylum im Verhältnisse von 1 : 5. Diese Anwendung der Salicylsäure hat bislang so günstige Erfolge gezeigt, dass dieselbe schon jetzt allgemein für geburtshülfliche Praxis dringend empfohlen werden soll. Ein ausführlicher Bericht soll später im Arch. für Gynäkologie folgen."

Leipzig im December 1874.

Als Arzneimittel für innerlichen Gebrauch scheint die Salicylsäure bis jetzt noch wenig benutzt worden zu sein, und doch verspricht dieselbe wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften bei allen Blutkrankheiten, speciell bei solchen, welche durch Contagien erzeugt sind, ein Heilmittel zu werden. Ich habe von einigen Aerzten das Bedenken aussprechen hören, die Salicylsäure möchte deshalb, weil sie sehr rasch resorbirt, und wegen schneller Circulation durch den Körper mit dem Harn meist unverändert wieder ausgeschieden wird, bei innerlichem Gebrauche nicht die gehofften Wirkungen haben. Ich möchte gerade das Gegentheil glauben. Je rascher nämlich die in den Magen gebrachte Salicylsäure absorbirt wird und in die Blutcirculation gelangt, desto schneller, und — bei öfter wiederholtem Genusse derselben — mit desto weniger Unterbrechung kommt sie mit den abnorme Veränderungen des Blutes bewirkenden contagiösen Stoffen in Contact; desto günstiger sind also die Bedingungen für schnelle und nachhaltige Vernichtung dieser Stoffe durch die im Blute in innigste Berührung damit gelangende Salicylsäure.

Möchten doch die Herren Aerzte und insbesondere die Kliniker sich bewogen finden, die Wirkungen der Salicylsäure bei innerlichem Gebrauche zu studiren, insbesondere zu versuchen, ob und in welchem Maasse grössere oder kleinere Dosen von Salicylsäure bei Scharlach, Diphteritis, Masern, Pocken, Syphilis, Dyssenterie, Typhus, Cholera u. a. m. auf den Verlauf der Krankheiten influiren, ob nicht auch Pyämie damit geheilt und die Folgen des Bisses eines von Hundswuth ergriffenen Thieres abgewendet werden können. Wenn endlich die Herren Thierärzte sich entschliessen wollten, die Wirkungen der Salicylsäure bei Thieren zu beobachten, welche von Milzbrand, Klauenseuche, Rotz etc. befallen sind, oder zu prüfen, ob die Salicylsäure gegen jene Krankheiten Schutz gewährt, so dürften nicht uninteressante Resultate herausspringen.

Es ist mir, und wohl mit Recht, mehrfach entgegengehalten worden, dass, ehe man die Salicylsäure als Arzneimittel zum innerlichen Gebrauche darreiche, Erfahrungen darüber gesammelt sein müssten, ob sie keine der Gesundheit nachtheilige Wirkungen habe, und in welchen Dosen man dieselbe geben dürfe.

Um hierüber Sicherheit zu gewinnen, habe ich mehrere Tage hinter einander in je vier Portionen täglich ein halbes Grm. Salicylsäure (wässerige Lösung im Verhältnisse von 1 : 1000) genommen, ohne die geringste Belästigung davon zu spüren. Nach achttägiger Unterbrechung habe ich sodann fünf Tage nach einander die doppelten Portionen Salicylsäurelösung, also pro Tag 1 Grm., consumirt, und hierauf noch 2 Tage hinter einander in verdünnter alkoholischer Lösung als Liqueur je 1,5 Grm. davon eingenommen. (Dieser Liqueur enthielt in 300 Grm. 5 Grm. Salicyls., 95 Grm. Spiritus vini, 140 Grm. Wasser und 60 Grm. Syr. Cort. Aurant.)

Auch bei diesen grösseren Dosen von Salicylsäure war die Verdauung durchaus normal, der Harn, welcher die ganze Zeit über mit Eisenchlorid die intensive violette Salicylsäurereaction gab (nachdem die ersten Tropfen der Eisenlösung jedes Mal

eine reichliche Ausscheidung von weissem phosphors. Eisenoxyde bewirkt hatten) war klar und ohne fremden Geruch, und zu keiner Zeit wurde Druck im Magen noch sonst eine Unbequemlichkeit verspürt. In den mit Wasser zerrührten Fäces war durch Eisenchlorid Salicylsäure nicht nachzuweisen.

Um sicher zu sein, dass auch bei Anderen der Genuss von Salicylsäure keinerlei Störungen der Verdauung und überhaupt im Gesundheitszustande bewirkt, habe ich in Gemeinschaft mit acht meiner Herren Praktikanten und Assistenten zwei Tage lang Salicylsäure, auch in Form von jenem Liqueur, genommen, und zwar den ersten Tag jeder 1 Grm., den zweiten Tag je 1,25 Grm., so dass wir zusammen gegen 20 Grm. Salicylsäure consumirten. Ein Jeder von uns hat während dem und noch nachher auf sich genau Acht gegeben; aber Keiner hat in den Functionen der Organe seines Körpers, noch in dem Wohlbefinden überhaupt eine Störung wahrgenommen.*

Es darf demnach behauptet werden, dass die Salicylsäure in Dosen von 1 bis 1,5 Grm. pro Tag genommen, in dem normalen Gesundheitszustande des Körpers in keiner Weise eine Aenderung hervorbringt.

In welcher Form die Salicylsäure am zweckmässigsten verabreicht wird, darüber haben die Herren Aerzte zu bestimmen. Doch sei hier meinerseits bemerkt, dass es nur in seltenen Fällen rathsam sein dürfte, die Salicylsäure als Pulver, etwa mit Wasser angerührt, zu geben, weil sie in fester Form die Schleimhäute des Mundes und der Speiseröhre wie auch des Magens angreift. Bringt man eine kleine Menge fester Salicylsäure auf die Zunge oder mit der inneren Seite der Lippen in Berührung, so färben sich die Stellen, wo sie liegt, vorübergehend weiss.

Hr. Geh.-Rath Prof. Wunderlich, welcher eben im hiesigen Universitäts-Hospitale die Salicylsäure als Arzneimittel zum innerlichen Gebrauche anzuwenden angefangen hat, empfiehlt sie als Emulsion zu geben, bereitet aus 1 Grm. Salicylsäure, 20 Grm. Oleum Amygdalar. dulc., 10 Grm. Gummi arab., welchem Gemische dann noch 25 Grm. Syr. Amygdalarum u. 45 Grm. Aq. Florum Aurantii zugesetzt werden. Diese angenehm süsse Emulsion verdeckt ganz den Geschmack der Salicylsäure, welche letztere infolge ihrer antiseptischen Eigenschaften zugleich bewirkt, dass die Emulsion sich tagelang unverändert hält.

Es schien mir von Interesse zu wissen, ob die Salicylsäure aus wässriger Lösung von der Haut resorbirt wird, und auf diesem Wege in die Blutcirculation gelangen könne. Ich habe zu diesem Zwecke ein warmes Bad von 27°R. mit 250 Kilogrm. Wasser bereitet, worin 250 Grm. Salicylsäure gelöst waren, und habe darin 10 Min. verweilt. Ueber den ganzen Körper war danach die Haut in keiner Weise afficirt, sie blieb weich wie zuvor; nur die Fingerspitzen wurden etwas rauh und faltig, was sich jedoch nach ganz kurzer Zeit wieder verlor.

Nach diesem Morgens 10 Uhr genommenen Salicylsäurebade habe ich den Harn bis zum Abende wiederholt mit Eisenchloridlösung auf Salicylsäure geprüft, aber deutlich nachweisbare Spuren davon nicht entdecken können. Salicylsäure scheint demnach durch die Epidermis hindurch nicht resorbirt zu werden.

Ich werde meine Versuche über die Wirkungen, speciell über die physiologischen Wirkungen der Salicylsäure, so weit ich dazu im Stande bin, fortsetzen, und nächstens in Verbindung mit einem unserer Aerzte versuchen, ob bei Kindern, welche

---

*Von den neun Personen, welche obige 20 Grm. Salicylsäure genossen haben, ist der Harn an den beiden Versuchstagen, resp. Nächten, wie auch noch während der ersten Hälfte des dritten Tages sorgfältig gesammelt. Ich habe denselben gleich eingedampft und will nun weiter prüfen, wie viel von jenen 20 Grm. Salicylsäure in Salicylursäure umgewandelt und wie viel davon unverändert mit dem Harne abgegangen ist

vor und nach dem Impfen Salicylsäure einnehmen, die Lymphe ihre Wirkung verliert, während andere mit derselben Lymphe geimpfte Kinder die Impfpusteln bekommen.

Wenn der Versuch, auf dessen Wichtigkeit Geh.-Rath Benecke in Marburg mich zuerst aufmerksam machte, wirklich das erwartete Resultat liefert, so gewinnt damit die Vermuthung Halt, dass die in die Blutcirculation gelangte Salicylsäure die Wirkungen auch anderer Stoffe im Blute, welche Krankheiten erzeugen, vernichten werde. Ich hoffe über die Ergebnisse dahin zielender Versuche in nächster Zeit berichten zu können.

Leipzig, den 31. December 1874.

(Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 11. 9; vom Vf. mitgetheilt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Die Stahlfabrication in Belgien**, von Frantz. Der Stahl gewinnt immer mehr Herrschaft über das Eisen und es müssen verschiedenen Orts Anstalten getroffen werden, statt des letzteren hauptsächlich Stahl zu produciren, so besonders in Belgien. Bei dem Phosphorgehalte der Erze wird der Martinprocess unter Anwendung von Ferromangan dem Bessemern vorzuziehen sein, weil man für den ersteren das phosphorhaltige Roheisen durch Puddeln grösstentheils von Phosphor befreien kann. Ausserdem erfordert das Martiniren, bei denselben Productionskosten, geringere Einrichtungskosten als das Bessemern, und man kann je nach den Conjuncturen die Production regeln, während aus dem Bessemern nur wirklicher Vortheil zu ziehen ist, wenn immer das Maximum, wofür der Ofen einmal angelegt, producirt wird. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 34. 27.)

**Ueber das Schweissen des Eisens**, von W. M. Williams und A. Lederer (Fortsetzung.) Man citirt gewöhnlich nur Eisen und Platin, oder Eisen, Platin u. Gold als schweissbare Substanzen Verf's. Ansicht nach gehört auch das Blei in diese Kategorie. Die beiden Hälften einer frisch durchschnittenen Bleikugel lassen sich selbst in ganz kaltem Zustande durch Druck vereinigen, — eine Wirkung, welche der Weichheit und Zähigkeit dieses Metalls zuzuschreiben ist. Ausser den Metallen giebt es noch eine Menge schweissbarer Substanzen. Als Beispiel braucht nur Glas angeführt zu werden. Seine Schweissbarkeit hängt von dem klebrig zähen Zustande ab, welchen es bei der Rothglühhitze annimmt, — eine Eigenschaft, von welcher der Glasarbeiter umfangreichen Gebrauch macht. Wenn er den Henkel an einen Glaskrug oder den Fuss an ein Weinglas befestigt, so vollzieht er einen wirklichen Schweissprocess.

Die praktische Hauptschwierigkeit beim Schweissen des Eisens besteht darin, dass es bei der Schweisshitze leicht oxydirt und das Eisenoxyd nicht wie das metallische Eisen zähe ist. Um diese Oxydation unschädlich zu machen, nimmt der Arbeiter Sand zu Hülfe, welcher mit dem Oxyd ein schmelzbares Silicat bildet. Ist er ein guter Arbeiter, so genügt ihm die Erstarrung dieser dünnen Silicatschicht nicht, da die auf diese Weise erzielte Adhäsion nichts anderes als ein Löthen mit sprödem Glas wäre, und die mit einander vereinigten Körper bei heftiger Vibration sich leicht von einander lostrennen würden. Er hämmert und quetscht daher die Flächen mit hinreichender Kraft zusammen, um alles flüssige Silicat auszutreiben, und erzielt auf diese Weise eine wirkliche Vereinigung reiner Metallflächen.

Gusseisen oder Stahl, welche mehr als 2 p. c. Kohlenstoff enthalten, lassen sich nicht schweissen, weil die Verbindung des Eisens mit so viel Kohlenstoff weit schmelzbarer ist als reines Eisen oder als Stahl, mit weniger Kohlenstoff, und zu plötzlich oder direct aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, um jene zum Schweissen erforderliche zähe teigartige Consistenz darbieten zu können. (Iron 1874. 34; Pol. J. 214. 163.)

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

may 7

No. 12. **Chemisches** 24. März 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Neue Beobachtungen über die Natur der Alkoholgährungen, von L. PASTEUR — Kleine Mittheilungen. (Schluss aus vor. Nr.) — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**W. Crookes**, *Anziehung und Abstossung durch Strahlung.* Vf. beschreibt eine Reihe von Versuchen, welche zum Zwecke hatten, zu erforschen, ob die Wärmestrahlen einen anziehenden oder abstossenden Einfluss auf leichte Körper ausüben. Nachdem er seinen Apparat auf Grund zahlreicher vorläufiger Versuche, die mehr oder weniger zweifelhafte Resultate ergaben, verschiedentlich modificirt hatte, blieb er zuletzt bei folgender Einrichtung stehen. Ein sehr leichter zweiarmiger Hebel, aus einem Strohhalme, mitunter auch aus einem dünnen Glasstäbchen bestehend, wurde an jedem Ende mit einer leichten Kugel aus Hollundermark, in einigen Fällen auch aus Elfenbein, Messing und verschiedenen anderen Metallen bestehend, versehen und in der Mitte von einer horizontalen Nadel durchbohrt, welche als Drehaxe diente. Dieser Hebel wurde dann so in ein Glasrohr eingeschoben, dass die Spitzen an der weitesten Stelle des Rohres ruhten, so dass das Ganze innerhalb des Glasrohres leicht beweglich war. Nun wurde das letztere einerseits zugeschmolzen, andererseits ausgezogen und mit einer Sprengel'schen Luftpumpe verbunden, so dass man den Versuch bei verschiedenem inneren Drucke ausführen konnte. In einigen Fällen war das Glasrohr so eingerichtet, dass an dem einen Ende ein Paar isolirte Drähte, zwischen denen eine sehr kleine Platinspirale ausgespannt war, luftdicht durchgeführt werden konnten, durch welche man dann von aussen her einen elektrischen Strom leiten und dadurch den Platindraht auf verschiedene Temperaturgrade bringen konnte. Die Einrichtung war so getroffen, dass man die Platinspirale der einen Kugel des Hebels bald gegenüber, bald über dieselbe, bald unter dieselbe, bald seitwärts von ihr bringen konnte. In noch anderen Fällen war dafür gesorgt, dass man innerhalb des Apparates durch chemische Absorption die letzten Spuren von Gas (Kohlensäure), welche nach möglichst vollständigem Evacuiren noch zurückblieben, so weit beseitigen konnte, dass ein Inductionsfunken innerhalb des Rohres nicht mehr durchschlug. Die Resultate waren nun unter Anwendung der verschiedenen Materialien im Allgemeinen verschiedenartig; doch wurde namentlich Folgendes beobachtet. Wenn man von aussen her einen warmen Körper einer der leichten Kugeln näherte, so fand bei gewöhnlichem Luftdrucke in der Regel eine Anziehung Statt. Diese Anziehung verminderte sich beim Evacuiren und hörte bei einer gewissen Luftverdünnung ganz auf. Immer aber musste der Gasdruck sehr bedeutend vermindert werden, wenn dieser passive Zustand eintreten sollte, in einigen Fällen bis auf 2 Mmtr., in noch anderen Fällen bis auf $^1/_2$ Mmtr. Spannung. Setzte man dann das Evacuiren noch weiter fort durch stundenlange Wirkung der Sprengel'schen Luftpumpe, so trat Abstossung ein und in vielen Fällen schon durch Annäherung sehr mässig warmer Körper, z. B. des Fingers. Vf. beschreibt die Vorsichtsmaassregeln, die er zur Beseitigung fremder Einflüsse ergriffen hat, sehr ausführlich; namentlich erwähnt er auch verschiedene Versuche, die angestellt wurden, um zu zeigen, dass elektrische Erregungen ausserhalb des Rohres, welche zwar das Gleichgewicht des Hebels selbstverständlich modificiren, doch in den Fällen, um die es sich handelte, nicht mit ins Spiel treten konnten. Aus Allem schliesst er, dass die Wärmestrahlung

bald anziehende, bald abstossende Wirkungen ausüben kann. (Chem. News **31**. 1. 11. 23. 33. 43. 53.)

**J. J. Müller**, Ueber das Verhältniss der *specifischen Wärme bei constantem Drucke* und *bei constantem Volumen*. (Poggend. Ann. **154**. 113.)

**H. Vogel**, Ueber abnorme Wirkung mancher *Farbstoffe auf die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten*. Durch seine früheren Versuche (C.-Bl. 1874. 49. 354. 561) hat Vf. den Nachweis geliefert, dass gewisse Farbstoffe die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze für diejenigen Strahlen erheblich steigern, welche von den Farbstoffen absorbirt werden. Diese Versuche hat Vf. weiter verfolgt und hat sich dabei herausgestellt, dass die Wirkung des Farbstoffes verschieden sein kann, je nach der Natur des angewendeten Silbersalzes. So veranlasst z. B. Naphtalinroth, zum Bromsilber gesetzt, eine sehr kräftige Gelbempfindlichkeit, und dieselbe Wirkung übt es in noch viel auffallenderem Grade auf Chlorsilber aus. Ganz anders verhält sich dagegen Fuchsin. Beim Bromsilber ist seine Wirkung völlig seiner Absorption entsprechend u. der des Naphtalinrothes fast gleich. Beim Chlorsilber dagegen veranlasst Fuchsin eine nur schwache Gelbempfindlichkeit, dagegen eine sehr auffällige Empfindlichkeit für Violet, wie sie beim reinen Chlorsilber nicht vorhanden ist. Auch farblose Körper, die, wie Vf. gezeigt hat, ebenfalls die chemische Wirkung gewisser Strahlen auf Silbersalze erheblich steigern können, zeigen, je nach der Natur des Silbersalzes, ebenfalls eine verschiedene Wirkung. So steigert Morphin bei Jodbromsilber nicht blos die Intensität der Wirkung von Blau u. Violet, sondern erhöht auch die Empfindlichkeit für Grün. Bei Bromsilber dagegen ist von solcher günstigen Wirkung des Morphins durchaus nichts zu spüren, es verhält sich völlig indifferent. Eine ähnliche Wirkung zeigt Pyrogallussäure. Diese steigert erheblich die Lichtempfindlichkeit des Bromjodsilbers, die des Bromsilbers dagegen nicht. Die Versuche, welche vielfach unter gleichen Resultaten wiederholt wurden, zeigen, dass man von der Wirkung eines Stoffes auf ein Silbersalz noch keineswegs Schlüsse machen kann auf die Wirkung desselben Stoffes auf ein anderes Silbersalz. Noch bemerkt Vf., dass diejenigen, welche seine Versuche wiederholten, oft Fehlresultate erhielten, weil sie die Natur des Farbstoffes, welcher dem Collodion zugesetzt werden muss, nicht beachteten. Derselbe muss, abgesehen von der Löslichkeit in Alkohol und Aether, dreierlei Bedingungen genügen: 1. Er muss dasjenige Licht optisch absorbiren, für welches er das Collodion empfindlich machen soll. 2. Er muss freies Brom oder Jod chemisch binden. 3. Er darf salpeters. Silber nicht zersetzen, weil er sonst die Präparation der Platten stören würde. So genügt z. B. das sogen. Nachtblau der Bedingung 1 und 3, aber nur schlecht der Bedingung 2, und daher übt es keine Wirkung auf die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze. (Ber. Chem. Ges. **8**. 95.)

## 4. Organische Chemie.

**F. Flawitzky**, Darstellung des *Pseudopropylalkoholes*. (Ann. Chem. Pharm. 175. 380; C.-Bl. 1875. 50.)

**J. Kanonnikoff**, Eine Bemerkung über die Darstellung der *Chloranhydride der fetten Säuren*. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 378; C.-Bl. 1875. 50.)

**W. Heintz**, Notiz über die Zusammensetzung der *Platinverbindung des Dehydrotriacetonamins*. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 382.)

**A. Kretzschmar**, Ueber die Einwirkung einiger *Säurechloride auf Amide*. 1. Einwirkung von *Acetylchlorid auf Urethan und Oxamethan*. Bei dieser Einwirkung entstehen, wie Vf. in Gemeinschaft mit Salomon früher (C.-Bl. 1874. 340) mitgetheilt hat, Acetylurethan, resp. Acetyloxamethan. Um sich den ruhigen Fortgang seiner weiteren Untersuchungen zu sichern, macht er jetzt folgende Angaben. Das Acetyl ist in beiden Verbindungen sehr lose gebunden und spaltet sich bei Einwirkung von Kali und Ammoniak sehr leicht wieder ab. Acethylurethan zersetzt sich nach folgender Gleichung:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOCH_3\end{matrix} + 2KOH = K_2CO_3 + CH_3COOC_2H_5 + NH_3.$$

Acetyloxamethan gab mit alkoholischer Kalilauge oxals. Kali, essigs. Kali, Ammoniak und Alkohol:

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\CONHCOCH_3\end{matrix} + 3KOH = \begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix} + CH_3COOK + C_2H_5OH + NH_3.$$

2. *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan*. Beide in äquivalenten Mengen zur Einwirkung gebracht, geben unter Entwickelung von Salzsäure und Kohlensäure einen Körper von der empirischen Formel $C_{11}H_{12}N_2O_4$. Hieraus ist ersichtlich, dass 2 Mol. Urethan in Wirkung getreten sind, und dass neben Salzsäure und Kohlensäure auch noch Alkohol frei geworden ist. Die Kohlensäure ist höchst wahrscheinlich einer secundären Wirkung zuzuschreiben. Der Process könnte also formulirt werden:

$$2\left[CO^{OC_2H_5}_{NH_2}\right] + C_6H_5COCl = HCl + C_2H_5OH + CO\begin{matrix}H\\ NC_6H_5CO\\ H\\ NCOOC_2H_5\end{matrix}$$

Der entstandene Körper wäre hiernach *Benzoylallophansäureäther*.

3. *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxamethan.* Diese schon früher (a. a. O.) erwähnte Reaction verläuft nicht so einfach, wie man vermuthen sollte. Es findet vielmehr ein vollständiger Zerfall Statt. Unter den Zersetzungsproducten wurden Salzsäure, Kohlensäure, Benzoësäureäther und Benzoësäure nachgewiesen.

Sämmtliche Reactionen hat Vf. auch in umgekehrter Weise ausgeführt, um den Mechanismus derselben besser beurtheilen zu können. So hat er Chlorkohlensäureäther auf Acetamid und Benzamid, Aethyloxalsäurechlorid auf Benzamid wirken lassen. Doch scheinen diese Reactionen, mit Ausnahme des Versuches von Ossikovsky und Barbaglia (C.-Bl. 1872. 643) hier ganz anders zu verlaufen. Die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Acetamid ergab z. B. Kohlensäure, Salmiak und Essigsäureäther; die des Chlorkohlensäureäthers auf Benzamid lieferte ganz analog Kohlensäure, Salmiak und Benzoësäureäther. Vf. ist zur Zeit noch mit der specielleren Untersuchung dieser Reactionen beschäftigt u. hofft in kürzester Frist in ausführlicher Abhandlung darüber nähere Mittheilung machen zu können. (Ber. Chem. Ges. **8**. 103.)

**A. W. Hofmann**, Noch einige Bemerkungen über *Senföle*. In einer früheren Notiz (C.-Bl. 1874. 341) hat Vf. erwähnt, dass er analog dem Crotonylsenföle auch das höhere Homologe desselben, das Angelicasenföl, ausgehend von dem Amylen, erhalten habe. Er beschreibt dasselbe jetzt genauer. Das Angelicasenföl, $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\ CS\end{matrix}\right\}N$, verbindet sich, wie alle übrigen Senföle, mit Ammoniak zu einer weissen krystallinischen Verbindung, welche analysirt worden ist. Sie ist ein Sulphoharnstoff von der Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\ CS\end{matrix}\right\}N,H_3N$, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 103°. Ferner wurde in jener Mittheilung auch eines Vinylsenföles gedacht, doch haben weitere Versuche gezeigt, dass sich ein solcher Körper nicht bildet.

Hieran knüpft Vf. noch anderweite Bemerkungen über die Senföle, welche zur Berichtigung früherer, theilweise irrthümlicher Auffassungen dienen sollen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 105.)

**Rud. Fittig**, Ueber die *Reduction des Parabromnitrobenzols* mit Zinn und Salzsäure. Die hierbei neben dem oktaëdrischen Bromanilin (C.-Bl. 1874. 675) in geringer Menge auftretende Base hat Vf. jetzt genauer untersucht und bei der Analyse Zahlen erhalten, welche der Formel $C_6H_7BrClN$ oder (aber weniger gut) $C_6H_6BrClN$ entsprechen. Diese Base haben bereits Hübner und Alsberg (C.-Bl. 1870. 469) unter Händen gehabt und analysirt, aber da sie nur Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmten und die so erhaltenen Procentzahlen annähernd für die Formel $C_6H_5Br(NO_2)NH_2$ passen, glaubten sie, dass die Base ein Bromnitroamidobenzol sei und beschrieben sie unter dieser Ueberschrift, bemerkten aber ausdrücklich, dass sie wegen Mangel an Material ihre Zahlen nur als Stütze für spätere Untersuchungen mittheilten. Nach den ersten der beiden obigen Formeln ist die Base als ein Additionsproduct von Bromanilin mit Chlor und Wasserstoff, nach der letzteren als ein Chlorbromanilin aufzufassen. Eine genaue Untersuchung wird in kurzer Zeit entscheiden, welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist, und durch welchen chemischen Process bei der Reduction von chlorfreien Nitroverbindungen mit Zinn u. Salzsäure chlorhaltige Basen entstehen. Vf. bemerkt noch, dass das Nebenproduct, welches bei der Reduction des Orthobromnitrobenzols auftritt, eine analoge Base zu sein scheint. (Ber. Chem. Ges. **8**. 15.)

**Rud. Fittig** und **W. Siepermann**, Ueber das aus dem *Mesitylen* entstehende *Chinon*. Das durch Oxydation von Diamidomesitylen mit Chromsäure oder Eisenchlorid entstehende Chinon, welches F. nach seiner Bildungsweise früher für das Chinon des Mesitylens halten musste (C.-Bl. 1873. 822) ist jetzt genauer untersucht worden und es hat sich ergeben, dass dasselbe zum Mesitylen nicht in directer Beziehung steht. Es ist vielmehr ein *Oxyxylolchinon*, $C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$. Durch schweflige Säure geht es in die Hydroverbindung über, aus welcher durch Eisenchlorid wieder das Chinon regenerirt wird. (Ber. Chem. Ges. **8**. 16.)

**R. Fittig** u. **C. Hempel**, Ueber die *Oxydationsproducte des Terpins*. Chemisch reines Terpin liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Terebinsäure, Toluylsäure und Terephtalsäure. Bei der Oxydation durch Chromsäuremischung aber entstehen ausser Kohlensäure und Wasser nur Essigsäure, und bei unzureichender Menge von Chromsäure findet sich als intermediäres Oxydationsproduct eine in Wasser leicht lösliche Säure, welche beim Verdunsten ihrer Lösung als ein farbloser, dem Glycerin ähnlicher Syrup zurückbleibt, und welche mit Basen nur leicht lösliche Salze giebt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 20.)

**R. Fittig** und **E. Büchner**, Ueber das Vorkommen von *Diphenyl im Steinkohlentheeröle*. Aus dem zwischen 220 und 270° siedenden Antheile des Steinkohlentheeröles erhielten die Vff. durch fractionirte Destillation eine weisse feste Krystallmasse, die bei Zimmertem-

peratur fest blieb, bei der Destillation vollständig zwischen 245 und 250° überging und in der Vorlage augenblicklich wieder erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz der so erhaltene Kohlenwasserstoff bei 70—71° und besass alle Eigenschaften des Diphenyls. Das Vorkommen von Diphenyl im Steinkohlentheere ist leicht verständlich und schon von verschiedenen Chemikern vermuthet, aber seltsamer Weise bis jetzt nicht nachgewiesen worden. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche das Diphenyl begleiten und die Ursache sind, dass keine der verschiedenen Fractionen schon bei Zimmertemperatur erstarrt, gingen bei der Abscheidung des Diphenyls durch Abpressen verloren. Sie bedürfen einer neuen Untersuchung. (Ber. Chem. Ges. **8**. 22.)

**R. Fittig** u. **A. Bantlin,** Ueber neue *Nitroverbindungen des Phenols*. Durch gelindes Erwärmen mit wenig Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. wird das früher beschriebene Metanitrophenol leicht und vollständig in Dinitrophenol verwandelt. Das Product besteht aber aus wenigstens zwei isomeren Verbindungen, von denen die eine ($\gamma$) mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und durch Destillation des Rohproductes mit Wasser leicht rein erhalten werden kann. Aus dem nicht flüchtigen Rückstande erhält man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser eine zweite Verbindung ($\delta$) in reinem Zustande. Manche Thatsachen, namentlich die Schwierigkeit, die Verbindung $\delta$ rein zu erhalten und von einem auch in der Kälte flüssig bleibenden Theile zu trennen, sprechen dafür, dass ausserdem noch eine dritte Verbindung entstanden ist, aber diese konnte bis jetzt nicht isolirt werden, und es ist immerhin möglich, dass die beobachteten Erscheinungen auch von einer kleinen Menge einer anderen Verunreinigung herrühren, die der Verbindung $\delta$ hartnäckig anhaftet. Das *$\gamma$-Dinitrophenol* krystallisirt aus Wasser in feinen hellgelben Nädelchen, die bei 104° schmelzen, in heissem Wasser ziemlich, in kaltem wenig, in Alkohol u. Aether sehr leicht löslich sind. Das *$\delta$-Dinitrophenol* krystallisirt, wenn es ganz rein ist, aus Wasser in langen feinen, seidenglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 141° liegt. Es hat grosse Neigung, sich aus seinen Lösungen in flüssigem Zustande abzuscheiden und trotz seines hohen Schmelzpunktes lange in diesem Zustande zu beharren. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Metanitrophenol rasch und vollständig in ein Trinitrophenol, welches von der Pikrinsäure ganz verschieden ist. Die gleiche Verbindung entsteht sowohl aus dem $\gamma$-, wie aus dem $\delta$-Dinitrophenol, wie auch aus den beim Umkrystallisiren des letzteren erhaltenen unreinen Nebenproducten bei gleicher Behandlung. Die *Isopikrinsäure*, wie die Vff. diese Verbindung nennen, krystallisirt aus Wasser oder besser noch aus Salpetersäure in hellgelben, glänzenden und durchsichtigen Prismen, die bei 174° schmelzen. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich löslich und färbt, wie die Pikrinsäure, die Haut intensiv gelb. (Ber. Chem. Ges. **8**. 21.)

**A. W. Hofmann,** Zur Kenntniss des *Buchenholztheeröles*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 66.)

**R. Biedermann** und **A. Ledoux,** Ueber *Mesitol*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 57.)

**A. W. Hofmann,** Notiz über *Mesidin*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 61.)

**Ad. Claus** und **Suckert,** Ueber *Azophenylen*. (Ber. Chem. Ges **8**. 37.)

**C. W. Blomstrand,** Zur Frage über die *Constitution der Diazoverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 51.)

**W. Michler,** Beiträge zur Kenntniss der *Azoverbindungen*. (Ann. Chem. Pharm. 175. 150; C.-Bl. 1874. 326.)

**W. Lossen,** Ueber die *Structurformel des Hydroxylamins* und seiner amidartigen Derivate: Anis- und Dianishydroxamsäure, Benzanishydroxamsäure, Anisbenzhydroxamsäure, isomere Tribenzhydroxylamine. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 271.)

**F. Pieschel,** *Destillation der Dihydroxamsäuren:* Dibenzhydroxamsäure, Benzanishydroxamsäure, Anisbenzhydroxamsäure. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 305.)

**E. Eiseler,** Ueber die *Aether der Hydroxamsäuren:* Dibenzhydroxamsäureäthyläther, Benzanishydroxamsäureäthyläther, Anisbenzhydroxamsäureäthyläther, Dibenzhydroxamsäuremethyläther und Dibenzhydroxamsäureäthylenäther. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 327.)

**W. Lossen,** Methode, die *Carboxylgruppe aromatischer Säuren durch die Amidgruppe zu ersetzen*. (Ann. Chem. Pharm. **175**. 313.)

**G. H. Beckett** und **C. R. A. Wright,** Ueber die Einwirkung *organischer Säuren* und *deren Anhydride auf natürliche Alkaloide*. 3. Theil. Die Vff. haben durch Einwirkung von *Essigsäureanhydrid* auf Dicodeïn u. Tetracodeïn das *Tetracetyldicodeïn*, $C_{72}H_{80}(C_2H_3O)_4N_4O_{12}$ und das *Octacetyltetracodeïn*, $C_{144}H_{160}(C_2H_3O)_8N_8O_2$, erhalten. Beide Basen sind amorph, doch ist die Chlorwasserstoffverbindung der ersteren krystallinisch, während die letztere nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt. Tetramorphin giebt mit Essigsäureanhydrid behandelt ein Product, welches dem aus Tetracodeïn erhaltenen ähnlich ist. Die Einwirkung von Essigsäure auf wasserfreies Morphin giebt zur Entstehung von drei isomeren Diacetylmorphinen, $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$, Veranlassung. Das erste und letzte sind krystallinisch und geben krystallinische Chlorwasserstoffverbindungen, während bei der $\beta$-Verbindung dies nicht der Fall ist. Das $\alpha$-Diacetylmorphin entstand nur in sehr geringer Menge. Die Vff. haben die verschiedenen Diacetyl-, Butyryl- und Benzoylderivate des Codeïns und Morphins der Einwirkung von Aethyljodür unterworfen und gefunden, dass sich dieselben

in allen Fällen mit $2C_2H_5J$ verbinden, wodurch unter manchen Umständen krystallinische Verbindungen entstehen. Die Einwirkung von Natriumäthylat auf Diacetylcodeïn giebt kein Aethylcodeïn, sondern Codeïn wird regenerirt und mehr oder weniger zu Tetracodeïn polymerisirt. Ein ähnliches Resultat wurde mit Tetracetylmorphin erhalten. (Chem. N. 31. 37; Ber. Chem. Ges. 8. 119.)

**H. E. Armstrong**, Ueber *Jodphenole*. Die Angabe von Busch, dass Jodnitrophenol, aus nicht flüchtigem Nitrophenol erhalten, bei 154° schmilzt, ist nicht correct. Körner's Beschreibung dieser Verbindung wird bestätigt. Das flüchtige Nitrophenol giebt bei der Behandlung mit Jod und Quecksilberoxyd nicht blos zwei isomere Jodnitrophenole (Busch), sondern zugleich auch Dijodnitrophenol, und eine gewisse Menge von Nitrophenol bleibt unangegriffen. Vf. hat bis jetzt nur Busch's $\alpha$-Jodnitrophenol in reinem Zustande isolirt. Dasselbe bildet orangerothe Prismen, welche bei 109° schmelzen (nicht bei 90—91°). Das Kaliumsalz krystallisirt in granatrothen rhombischen Tafeln, welche beim Entwässern prächtig scharlachroth werden. Vf. hat ferner die Versuche über die Einwirkung von Brom auf $\beta$-Dinitrophenol wiederholt. Er findet, dass, wenn das letztere mit Brom und Wasser erhitzt wird, man immer Bromdinitrophenol, bei 116° schmelzend, erhält; dagegen entstand beim vorsichtigen Erhitzen des in Eisessig gelösten Dinitrophenols mit überschüssigem Brom Körner's Bromdinitrophenol, bei 75,5° schmelzend. Bei einem anderen Versuche, als die Mischung einige Stunden lang nahe bis zum Schmelzpunkte erhitzt wurde, entstand ein bei 116° schmelzender Körper. Es scheint hiernach, dass die leichter schmelzende Verbindung in die höher schmelzende übergehen kann. (Chem. N. 31. 38.)

**C. Binz**, Der *hemmende Einfluss einiger Pflanzenbasen auf organische Oxydationsvorgänge*. (Ber. Chem. Ges. 8. 32.)

**G. H. Beckett** und **C. R. A. Wright**, Einwirkung von *Buttersäure und Benzoësäure auf Codeïn und Morphin*. (J. Chem. Soc. [2] 13. 15; C.-Bl. 1875. 36.)

**H. Schiff**, Ueber die *Natur und Constitution der Gerbsäure*. (Ann. Chem. Pharm. 175. 165.)

**W. H. Perkin**, *Bromcumarin* und einige seiner Derivate. (J. Chem. Soc. [2] 13. 10; C.-Bl. 1875. 35.)

**J. Stenhouse**, Einwirkung von *Brom bei Gegenwart von Wasser auf Brompyrogallol und Brompyrokatechin*. Einwirkung von *Brom auf Protokatechusäure, Gallussäure und Gerbsäure*. (J. Chem. Soc. [2] 13. 1. 7; C.-Bl. 1874. 297 298.)

**C. Engler** und **L. Volkhausen**, Ueber *Nitro- und Amidoderivate des Benzanilids*: Metanitrobenzanilid, $C_6H_5.NH.CO.C_6H_4(NO_2)$; Metamidobenzanilid, $C_6H_5.NH.CO.C_6H_4(NH_2)$, und dessen Salze; Nitrobenzonitranilid. (Ber. Chem. Ges. 8. 34.)

**C. Liebermann**, Zur *Identität von Cörulignon und Cedriret*. (Ber. Chem. Ges. 8. 69.)

**A. W. Hofmann**, Ueber das *Eosin*. Dieser im Handel vorkommende Farbstoff ist vom Vf. untersucht worden und es hat sich ergeben, dass er das Phtaleïn des Dibromresorcins ist. (Ber. Chem. Ges. 8. 62.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Becquerel**, Neue Untersuchungen über den Einfluss der elektrocapillaren Kräfte bei den Vorgängen der Ernährung. (C. r. 80. 411.)

**C. Bender**, Das *Gas der Aepfel*. Durch Kochen von Aepfelstückchen in luftfreiem Wasser wurde Gas ausgetrieben und über Quecksilber aufgefangen. Die Untersuchung ergab 40,20 Kohlensäure, 0,43 Sauerstoff und 59,37 Stickstoff. Doch wechselten diese Mengen bei verschiedenen Versuchen. Aeltere Aepfel, namentlich morsche, enthalten mehr Kohlensäure. Die Frage nach der Bildung des Gases ist wohl kaum vorläufig zu beantworten. Es lässt sich vermuthen und ist sogar wahrscheinlich, dass die Kohlensäure das Product einer fortwährenden Gährung innerhalb der Aepfel ist, hervorgerufen durch ein Ferment, welches in den Zeiten der Reife sich bildet. Anderweitig hierbei entstehende Producte mögen mit den übrigen Bestandtheilen secundäre Verbindungen eingehen; wie der Alkohol mit den in den Aepfeln enthaltenen Säuren: Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Es gelingt auch, in dem Destillate des Aepfelextractes Alkohol nachzuweisen. Hierdurch könnte auch der mildere Geschmack älterer, gelagerter Aepfel theilweise verursacht werden. Was die beträchtliche Menge des Stickstoffs anbelangt, so kann dieselbe nicht durch die schon von Saussure gefundene Thatsache, dass die Pflanzen im Lichte neben Sauerstoffgas auch Stickstoff entwickeln, erklärt werden. (Ber. Chem. Ges. 8. 112.)

**G. Speck**, Experimentelle Untersuchungen über den *Einfluss der Nahrung auf Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureausscheidung* des Menschen. Die erste Reihe der vom Vf. mitgetheilten Versuche behandelt die Frage, ob die Nahrungsaufnahme überhaupt gegenüber dem nüchternen Zustande die Verhältnisse der Kohlensäureausscheidung ändert. Sie umfasst 10 Versuche, die Vf. an sich selbst ausgeführt hat (Körperg. 60 Kilogrm.). Die Lebensweise war dabei folgende: 6 Uhr Aufstehen, 7 oder 7½ Uhr Kaffee mit Butterbrod, 1 Uhr Mittagsmahlzeit, 8 Uhr Abendmahlzeit, 1 Flasche Bier oder Wein. Der Athemprocess

wurde a) in 3 Versuchen des Morgens in nüchternem Zustand untersucht, b) in 3 kurz vor dem Mittagessen, c) in 4 eine halbe bis 1 Stunde nach dem Essen. Im Mittel betrug die Sauerstoffaufnahme in einer Minute bei a 0,420 Grm., b 0,444 Grm., c 0,526, die Kohlensäure-Ausscheidung bei a 0,499 Grm., b 0,528 Grm., c 0,628. Setzt man den verbrauchten Sauerstoff = 1000, so beträgt der in der Kohlensäure wiedererscheinende Sauerstoff bei a 864, bei b 865, bei c 869. Diese Differenzen sind so klein, dass man sie getrost vernachlässigen kann: Die Qualität des Athemprocesses, das Verhältniss zwischen Sauerstoff u. Kohlensäure wird also nicht geändert; wohl aber ändert sich, wie obige Zahlen zeigen, die Quantität des aufgenommenen Sauerstoffs u. der abgegebenen Kohlensäure: sie steigt nach der Mittagsmahlzeit gegen Morgen um ca. 25 p. c. Die Frequenz der Athemzüge nimmt kaum merklich zu, wohl aber die Tiefe: sie betrug des Morgens 1020 C.-C., vor Tisch 1047, nach Tisch 1095. Berechnet man die durch die Sauerstoffaufnahme entstehenden Calorien, so ergeben sich in der Minute Morgens 1341 Calorien, vor dem Essen 1419, nach dem Essen 1675. Die vermehrte Wärmeproduction findet nach Vf. ihren Ausdruck in der Steigerung der Körpertemperatur nach Tisch um 0,2°.

Die Zusammensetzung der ausgeathmeten Luft war bei

| | O. | N. | $CO_2$ |
|---|---|---|---|
| a | 16,84 | 79,55 | 3,61, |
| b | 16,91 | 79,43 | 3,66, |
| c | 16,43 | 79,48 | 4,09. |

Die zweite Versuchsreihe ist an einem 13jährigen Mädchen von 35 Kilogrm. Gewicht angestellt. Die forcirte und unnatürliche Athmung derselben lassen keine weiteren Schlüsse zu, als dass der Athemprocess auch durch die Aufnahme des aus Kaffee und Butterbrod bestehenden Frühstücks eine Steigerung erfährt, verglichen mit dem nüchternen Zustand. Die Steigerung des Kohlensäure-Gehaltes der ausgeathmeten Luft beträgt etwa 0,2 p. c. (vor dem Frühstück 2,18, nach demselben 2,35).

Bei der dritten Versuchreihe genoss Vf. 5 Tage lang ganz vorwiegend Fleisch, Eier etc., andere 5 Tage lang nach 8tägiger Pause vorwiegend Amylaceen und Gemüse. Die Harnstoffausscheidung betrug im ersten Versuchsabschnitte im Mittel 52,6 Grm. pro Tag, im zweiten 25,04 pro Tag. An allen Tagen wurde der Athemprocess untersucht. Im Mittel ergab sich die Sauerstoffaufnahme pro Minute bei eiweissreicher Kost zu 0,465 Grm., amylaceenreicher 0,479 Grm. — Die Zufuhr von Eiweiss steigert also den Sauerstoffverbrauch nicht. Die Kohlensäureausscheidung betrug im ersten Fall 0,518 Grm., im zweiten dagegen 0,642; im ersten Fall fanden sich von 1000 Grm. aufgenommenen Sauerstoff nur 811 Grm. in der ausgeathmeten Kohlensäure wieder, im zweiten dagegen 973, also aller bis auf 27 pro 1000. Im ersten Falle blieben 18,9 p. c. des aufgenommenen Sauerstoffs zur Oxydation an Wasserstoff disponibel. Das Resultat steht nicht im Einklange mit den Ergebnissen von Pettenkofer und Voit. Berechnet man wiederum die entwickelten Wärmemengen, so ergiebt sich für eiweissreiche Kost 1516 Calorien pro Minute, für eiweissarme 1406. An einigen Tagen untersuchte Vf. den Einfluss der Arbeit geleistet durch Heben eines Gewichtes: für 1 Kilogrm.-Mtr. ergab sich eine Zunahme des Sauerstoffverbrauchs um 0,0055 Grm., der Kohlensäureausscheidung um 0,0094 Grm. Die Kohlensäureausscheidung enthält mehr Sauerstoff als aufgenommen wurde. — Vf. erklärt die Vermehrung der Kohlensäureausscheidung durch eine stärkere Ausfuhr von Blut-Kohlensäure, nicht durch Mehrproduction, und hält eine Aufspeicherung von Sauerstoff im Körper für unwahrscheinlich. Die Aufnahme desselben richte sich allein nach der Höhe des augenblicklichen Bedürfnisses, sie sei stets verbunden mit einer sofort eintretenden mechanischen Arbeitsleistung oder Vermehrung der Wärmeproduction — eine Aufspeicherung von Kraft und demgemäss auch ein Verbrauch aufgespeicherter Kraft komme nicht vor. (Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 2. 405; Med. C.-Bl. 1875. 139.)

**Jul. Mauthner,** Ueber das Verhalten des *Neurins gegen Eiweisskörper*. Als Vf. früher (C.-Bl. 1873. 535) einerseits faulendes Blut, welches mit Neurin versetzt worden war, andererseits als Parallelversuch faulendes Blut allein einer Destillation unterwarf, zeigte sich die auffallende Erscheinung, dass beim Erhitzen der ersteren Flüssigkeit keine Ausscheidung von geronnenem Eiweiss eintrat, während dieselbe in der anderen Flüssigkeit nicht ausblieb. Dies veranlasste den Vf., auf das Verhalten des Neurins gegenüber den Eiweisskörpern etwas näher einzugehen, und er ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Fibrin, mit einer wenn auch sehr verdünnten (1—2procent.) Neurinlösung gekocht oder stehen gelassen, quillt sehr stark auf und löst sich endlich vollständig. Diese Lösung ist in verdünntem Zustande ziemlich leicht filtrirbar. Sie wird durch Zusatz von Alkohol nicht gefällt, sie schwärzt Bleizucker nicht, auch wenn sie damit gekocht wird. Auf reichlichen Zusatz von Chlornatrium wird das Fibrin herausgefällt, löst sich aber wieder auf Zusatz von viel Wasser. Durch Säuren erhält man einen reichlichen, aus weissen Flocken bestehenden Niederschlag, der sich im Ueberschusse der Säure wieder löst. Die Analyse dieses Niederschlages ergab im Mittel 52,73 C, 7,26 H und 15,65 N. Ebenso wie gegen Fibrin verhält sich das

Neurin gegen Hühnereiweiss. Man kann dieses mit Neurin kochen, ohne dass Gerinnung eintritt. Coagulirtes Hühnereiweiss wird in Neurin gelöst. (Ann. Chem. Pharm. 175. 178.)

**E. Salkowski,** Ueber die Bildung des *Harnstoffs im Thierkörper*. Die Untersuchungen von Schultzen mit Sarkosin (C.-Bl. 1872. 629) und dem Vf. mit Taurin (C.-Bl. 1873. 566) haben gezeigt, dass Amidosäuren, indem sie den Thierkörper passiren, in Uramidosäuren übergehen können. Diese Reaction zeigt, dass beim Zerfall von Eiweiss Atomgruppen entstehen, die oxydirten Kohlenstoff mit daran hängendem Stickstoff enthalten, und macht es wahrscheinlich, dass der Harnstoff durch Einwirkung von Ammoniak auf diese Gruppe entsteht. Ist diese Anschauung richtig, so muss nach Einführung einer Amidosäure, welche die Gruppe CONH für sich in Beschlag nimmt, die Harnstoffausscheidung eine entsprechende Abnahme zeigen, die Ammoniakausscheidung dagegen um soviel steigen, als der gebildeten Uramidosäure entspricht; letzteres unter der Voraussetzung, dass im Organismus abgespaltenes Ammoniak, sofern es nicht zur Harnstoffbildung verwendet werden kann, in Form eines Salzes im Harne erscheint.

Diese Voraussetzung wurde von dem Vf. zunächst am Benzamid geprüft, dessen Uebergang in Hippursäure von L. v. Nencki festgestellt ist, mit positivem Erfolge beim Hund und Menschen, mit negativem beim Kaninchen, bei denen trotz reichlicher Hippursäurebildung keine Spur eines Ammoniaksalzes im Harne erscheint. Die Harnstoffabnahme ist von Schultzen in seinen Versuchen mit Sarkosin angegeben, wenn auch anders gedeutet. Indessen liegt noch eine andere Möglichkeit bei der Entstehung der Uramidosäuren vor. Es ist denkbar, dass die Bildung derselben nicht auf Kosten des Harnstoffs erfolgt, sondern dass unter dem Einflusse der Amidosäuren mehr Eiweiss zersetzt und daraus die Gruppe CONH abgespalten wird. In diesem Falle wird die Harnstoffausscheidung unverändert bleiben, die Ammoniakausscheidung nicht nothwendig steigen, dagegen die Stickstoffausscheidung nicht nur dem vorher ausgeschiedenen Harnstoffe und der zugeführten Amidosäure entsprechen, sondern ausserdem noch ein Plus zeigen, das auf die Bildung der Uramidosäure zu beziehen ist, und es muss ferner, da mehr Eiweiss zerfällt, auch mehr Schwefel ausgeschieden werden, wahrscheinlich als Schwefelsäure. Dieser Vorgang war von grossem physiologischen Interesse. Es sind zwar Substanzen bekannt, welche im Stande sind, den Umsatz von Körpereiweiss zu steigern, aber noch ist bei keiner der Weg nachgewiesen worden, auf dem diese Steigerung zu Stande kommt. Vf. hat es daher für der Mühe werth gehalten, die Lösung dieser Frage durch das Experiment zu versuchen. Als einzuführende Amidosäure hätte das Taurin am nächsten gelegen, allein beim Hund ist die Bildung von Uramidosäure daraus zu geringfügig und beim Menschen sind derartige genaue Versuche kaum ausführbar. Vf. hat früher einige Ammoniakbestimmungen im Harne bei Taurinzufuhr gemacht, welche keine Zunahme erkennen lassen. Er wählte zu neuen Versuchen zunächst die Amidobenzoësäure, durch Nitriren und Reduciren dargestellt. Die Bildung von Uramidosäure findet beim Hunde Statt, allein sie ist beschränkt — grössere Mengen werden ausserdem nicht vertragen. Die Ammoniakausscheidung war dabei sehr unbedeutend gesteigert, die Schwefelsäureausscheidung in 2 Fällen gesteigert; bei einer dritten Versuchsreihe dagegen nicht; für den Harnstoff konnte keine zuverlässige Methode der Bestimmung gefunden werden. Reichlicher scheint sich Uramidosäure bei Kaninchen zu bilden, und die darnach regelmässig entstehende Steigerung der Schwefelsäure kann kaum auf Zufall beruhen, jedoch sind an diesen Thieren genaue Stoffwechseluntersuchungen nicht ausführbar. Diesen Schwierigkeiten hoffte man durch Anwendung von Sarkosin zu entgehen, von dem eine reichliche Uramidosäurebildung vorauszusehen war. Vf. entschloss sich nur ungern dazu, da Versuche über das Verhalten des Sarkosins von anderer Seite angestellt werden; doch hielt er sich mit Rücksicht auf den speciellen Gesichtspunkt, von dem aus er die Versuche unternahm, für berechtigt dazu.

Mit Uebergehung aller Einzelheiten beschreibt er seine Versuche wie folgt: Der Hund befand sich im Stickstoffgleichgewichte; man war genöthigt, eine stickstofffreie Kost anzuwenden, um die Resultate möglichst prägnant zu gestalten. Zur Nahrung diente Milch und Brod, während der Versuchsdauer (9 Tage) im gefrornen Zustande aufbewahrt. In beiden wurden N und S bestimmt, ebenso in Harn und Faeces. An 3 Tagen hintereinander bekam der Hund eine dem Stickstoffgehalte seines Harns entsprechende Menge Sarkosin (14 : 89), im Ganzen 24,0 Grm. Auch der entleerte Harn wurde bis zur Verarbeitung im gefrornen Zustande aufbewahrt, um jede Möglichkeit einer Zersetzung auszuschliessen. Das Resultat war folgendes: In Harn und Faeces wurde der Stickstoffgehalt der Nahrung, des zugeführten Sarkosins und noch ein geringes Plus gefunden, letzteres in seiner Deutung zweifelhaft, da auch vorher der Stickstoffgehalt etwas höher war, wie der der eingeführten Nahrung. Die Schwefelausscheidung zeigte eine unbedeutende Steigerung. Vf. erwartete nun eine Verminderung des Harnstoffs und eine erhebliche Zunahme des Ammoniaks im Harne. Allein der Harnstoff (als salpetersaurer bestimmt, da alle anderen Methoden sich unanwendbar erwiesen) zeigte keinerlei Veränderung, geschweige denn vollständiges Verschwinden, wie Schultzen angiebt. Danach konnte in diesem Falle nur eine geringe Menge Methylhydantoinsäure gebildet sein, wie die Bearbeitung des Harns nach der Methode von

Schultzen auch ergab. Von dem von Schultzen angegebenen schwefelhaltigen Körper konnte nichts entdeckt werden. die Aetherauszüge erwiesen sich schwefelfrei, das Verhältniss zwischen Schwefelsäure und unoxydirtem Schwefel im Harne ebenso wie unter normalen Verhältnissen. Die Bildung beträchtlicher Mengen Uramidosäure aus Sarkosin ist demnach nicht constant und für die Lösung vorliegender Frage ist sie nicht verwerthbar Vf. beabsichtigt, die Versuche mit Amidobenzoësäure wieder aufzunehmen und zwar mit reiner Metasäure, aus dem Barytsalze dargestellt, und event. noch andere Amidosäuren zur Lösung der Frage heranzuziehen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 116.)

**v. Wittich,** Zur Statik des *Leberglykogens*. (Med. C.-Bl. 1875. 113.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**N. de Kokscharow,** Ueber die genauen Grössen der Winkel u. über die Tetartoëdrie der *Titaneisenkrystalle*. (Ann. Chim. Phys. [5] **3**. 471.)

**Des Cloizeaux,** Ueber die doppelbrechenden Eigenschaften der vier *triklinischen Feldspathvarietäten* und über ein Verfahren, dieselben zu unterscheiden. (C. r. **80**. 364.)

**Ad. Carnot,** Ueber die Entdeckung eines *Wismuthlagers* in Frankreich und einige darin aufgefundene Mineralien. (Ann. Chim. Phys. [5] **3**. 454.)

**E. Filhol,** Ueber die chemische Zusammensetzung der *Schwefelquellen in den Pyrenäen*. (Ann. Chim. Phys. [5] **3**. 536.)

**W. Knop,** Beiträge zur Kenntniss der *Ackererden*. Vf. hat den *Bodenabsatz* des jetzt trocken gelegten Lago Fucino bei Avezzano in den Abruzzen analysirt. Derselbe besteht aus einem grauweissen compacten, offenbar durch Eintrocknen aus einem teigartigen Zustande entstandenen Stück von erdigem Bruche. Beim Uebergiessen mit Salzsäure braust die Substanz wie die kalkreichsten Mergel stark auf; der Boden enthält nämlich nahe an 50 p. c. kohlens. Kalk u. ist also ein Flussabsatz ganz eigenthümlicher Art. Der lufttrockne Schlamm besteht ganz und gar in einer lettengrauen Feinerde.

| | | |
|---|---|---|
| Hygroskopisches und Chemisch gebundenes | Wasser 1,40<br>Humus 0,30 | = 1,7 Glühverlust |
| Feinboden | 98,30 | |
| | 100,00. | |

Der Feinboden (d. h. die Summe sämmtlicher Mineralbestandtheile der Feinerde) für sich, besteht im Hundert aus:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | Chloriden (Kochsalz) | | 0,0 | |
| II. | Sulphaten (Gyps) | | 0,0 | |
| III. | Carbonat von | Kalkerde | 48,3 | = 49,8 Carbonaten |
| | | Talkerde | 1,5 | |
| IV. | Kieselsäure und Basen der Silicate | Quarzfeinsand | 0,9 | = 32,0 Gesammt-Kiesels. |
| | | Gebundener Kieselsäure | 31,1 | |
| | | Thonerde | 9,5 | = 14,4 Sesquioxyden |
| | | Eisenoxyd | 4,9 | |
| | | Kali | 0,7 | = 3,8 Monoxyden |
| | | Natron | 0,2 | |
| | | CaO, MgO, FeO | 2,9 | |
| | | | 100,0 | 50,2 Silicaten. |

Im Anschlusse hieran beschreibt Vf. noch die Analysen einiger Ackererden, die von Verwitterungsboden stammen, und deren Bedeutung für die Bonitirung der Ackererden. (Landwirthsch. Vers.-St. **17**. 401.)

## 7. Analytische Chemie.

**P. Wagner,** Modification des Knop'schen *Azotometers*. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 383.)

**A. Gawalovski,** Winkelspiegel zu Scheibler's *gasvolumetrischem Kohlensäureapparate*, um das Niveau in den zwei communicirenden Röhren rasch und sicher auf gleiche Höhe zu bringen. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 409.)

**O. Follenius,** Beiträge zur Kenntniss des *Cadmiums*, insbesondere zur *quantitativen Bestimmung* desselben. 2. Abtheilung; vgl. C.-Bl. 1874. 727. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 411.)

**C. Fahlberg,** Ueber eine neue Methode der *maassanalytischen Zinkbestimmung*. (Ztsch. anal. Chem. **13**. 379.)

**M. Löwit,** Ueber die *quantitative Bestimmung des Milchfettes*. Die sehr verschiedenen Resultate über den Gehalt der Frauenmilch an Fett, welche Brunner und Schukoffsky nach den von beiden beschriebenen Methoden erhielten, veranlassten den Vf., letztere u. gleichzeitig das Verfahren von Hoppe-Seyler, nach welchem das Caseïn durch Natronlauge gelöst

und das nun in Freiheit gesetzte Fett durch Aether aufgenommen wird, einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen. Zu den Analysen diente gekaufte (abgerahmte) Milch, von welcher jedes Mal nach gutem Umschütteln die einzelnen Portionen abgewogen wurden. Die nach Brunner (Trommer) u. Hoppe-Seyler gewonnenen Zahlen stimmen mit wünschenswerther Genauigkeit überein; dagegen weichen die nach Schukoffsky erlangten Zahlen sowohl unter sich als von den nach den beiden anderen Methoden gewonnenen erheblich ab. Vf. hat sich überzeugt, dass bei dem Verfahren von Schukoffsky ein Theil des fehlenden Fettes im Caseïnniederschlag sitzen geblieben war. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 463.)

**G. Salomon**, Zur *quantitativen Bestimmung des Glykogens in der Leber*. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 470.)

## 8. Technische Chemie.

**J. J. Hess**, Verfahren zur Erzielung einer schönen *Vernickelung*. 1 Loth Nickelmetall wird in Königswasser gelöst und zu Brei eingedampft, dann in 1 Pfd. Salmiakgeist gelöst. Andrerseits wird dieselbe Nickelmenge, ebenso behandelt, in 1 Pfd. Wasser, welches 4 Loth Cyankalium enthält, aufgelöst. Beide Flüssigkeiten werden dann zusammengegossen. Mehr Cyankaliumlösung macht den Nickelabsatz weisser, mehr Salmiakgeist macht ihn grauer. Da es schwer ist, eine Nickelplatte als Metall abgebenden Körper anzuwenden, so benutzt man mit Erfolg kleinere oder grössere Kohleplatten, an welche man mehrere Nickelwürfel mit etwas Silber- oder Platindraht anbindet. (Pol. C.-Bl. **29**. 130.)

**J. Schnauss**, Die *photographischen Eigenschaften der Quecksilbersalze*. Vf. theilt mit, dass es ihm nach vielen Versuchen gelungen sei, ein negatives photographisches Bild mittels der Camera obscura nur auf Quecksilberverbindungen zu erhalten, ohne Mitwirkung irgend eines Silberpräparates, bei nicht viel längerer Exposition als mit letzteren, wodurch denn der bisherige photographische Fundamentalversuch: nur auf Jod- oder Bromsilber ein latentes entwickelungsfähiges Bild erzeugen zu können, seine Geltung verloren hat. Eine genaue Beschreibung seiner Versuche wird er demnächst folgen lassen. Uebrigens erinnert er daran, dass die Lichtempfindlichkeit der Quecksilberverbindungen schon bekannt ist, so namentlich die Veränderung des Calomels im Lichte, welches sich schwärzt, jedoch weit langsamer als Chlorsilber. Ferner zersetzt sich das durch Kali aus seinen Salzen niedergeschlagene Quecksilberoxydul im Lichte in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd. Endlich schwärzt sich auch letzteres, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, unter Reduction. Das Quecksilberchlorid wird im Sonnenlichte zerlegt, indem sich Chlorür ausscheidet, Sauerstoff entwickelt und die Salzsäure in dem vorhandenen Wasser sich auflöst. Auf nassem Wege dargestelltes rothes Schwefelquecksilber schwärzt sich nach neueren Versuchen sehr schnell am Lichte, indem es in die schwarze Modification übergeht. Ueberhaupt zeichnen sich die Quecksilberverbindungen durch ihre ungemeine Mannigfaltigkeit und leichte Zersetzbarkeit, nicht nur durch das Licht, sondern mehr noch durch die Wärme u. dgl. Agentien aus, worin sie die Silbersalze bei Weitem übertreffen und sich fast dem organischen Gefüge der Moleküle nähern Namentlich interessant ist die hierbei stattfindende Farbenwandlung; von Weiss zu Gelb, Roth und Schwarz changiren die Quecksilberverbindungen oft sehr rasch, zuweilen ohne eine Veränderung ihrer chemischen Constitution. Vor Allem das veränderlichste aller Quecksilberpräparate ist das Quecksilberjodür und wegen seiner wichtigen photographischen Eigenschaften vom grössten Interesse. Vf. geht nun auf die einzelnen Quecksilberverbindungen und zwar in der vorliegenden Abhandlung auf die mit Chlor ein. (Phot. Arch. **16**. 3.)

---

# Neue Beobachtungen über die Natur der Alkoholgährungen,

von

L. Pasteur.

Die von dem Vf. vor etwa 15 Jahren aufgestellte neue Theorie der Gährung erklärt diese Erscheinung bekanntlich auf eine von den früheren Ansichten abweichende Weise. Alle späteren Untersuchungen des Vf's. haben ihn immer wieder von Neuem in der damals entwickelten Ansicht bestätigt. Am geeignetsten dürfte sich jetzt diese Theorie in folgende Worte zusammenfassen lassen: Die Gährung ist eine Folge des Lebens ohne Luft, des Lebens ohne freien Sauerstoff. Jedes Wesen, jedes Organ, jede Zelle, welche die Fähigkeit besitzt, eine chemische Arbeit zu

leisten, ohne dazu freien Sauerstoff nöthig zu haben, ruft alsbald die Erscheinungen der Gährung hervor. Mit anderen Worten, die Gährung ist nichts Anderes, als die Folge einer eigenthümlichen Art von Leben, eine Art der Ernährung oder Assimilation, welche von der gewöhnlichen Art des Lebens und der Ernährung aller organischen Wesen insofern abweicht, dass an Stelle der durch den freien Sauerstoff bewirkten Verbrennung und der daraus sich ergebenden Manifestation des Lebens die Zersetzung sauerstoffhaltiger Verbindungen tritt. Letztere Substanzen nennt man dann *gährungsfähige*.

Diese Theorie stützt sich auf die Resultate, welche Vf. bei seinen Untersuchungen über die Buttersäuregährung erhielt und besonders auf den Umstand, dass das Buttersäureferment ein Vibrio ist, welcher die Fähigkeit besitzt, sich bei Abschluss der Luft in unbegrenzter Masse zu vermehren.

Vor einiger Zeit erbot sich Vf. gegen Liebig (C.-Bl. 1872. 22), in dessen Gegenwart eine beliebig grosse Menge von Vibrionenfleisch zu erzeugen, ohne dazu anderer Substanzen zu bedürfen als Ammoniaksalz, mineralische Stoffe und kohlenstoffhaltige Verbindungen; auch behauptete er, dass alle Functionen des Lebens, des Sprossens der Vibrionen, sowie die darauf folgende weitere Entwickelung derselben ohne die Mitwirkung der geringsten Menge freien Sauerstoffes von Statten gehen können. Liebig hat auf diesen Vorschlag nichts erwidert, ebenso wenig wie auf einen anderen, welcher dahin ging, diese Versuche vor einer von der französischen Akademie zu wählenden Commission auszuführen. Vf. aber ist überzeugt, dass, wenn solche Versuche ausgeführt worden wären, die Frage, deren Discussion der Gegenstand der vorliegenden Mittheilung ist, wohl nicht aufgeworfen worden wäre.

Die Pasteur'schen Ansichten über die Gährung fanden bekanntlich in Deutschland und anderwärts viele Anhänger; aber in den letzten Jahren wurden auch wiederum mancherlei Einwände dagegen erhoben. Unter Anderen hat Osc. Brefeld (C.-Bl. 1874. 101) Versuche veröffentlicht, deren Resultate zum Theil widersprechend sind. Jul. Sachs äussert sich in seinem Handbuche der Pflanzenphysiologie (4. Aufl.) dahin, „dass die von Pasteur vertretene Ansicht, die Hefe könne in Flüssigkeiten leben, die keinen freien Sauerstoff enthalten, sich den zu ihrer Entwickelung nöthigen Sauerstoff durch Zersetzung chemischer Verbindungen aneignen und dadurch die Zersetzung des Zuckers in Kohlensäure, Alkohol und andere Producte bewirken, durch die Versuche von Brefeld geradezu widerlegt sei, welch letztere darthun, dass die Hefe so gut wie alle anderen Pflanzenzellen gasförmigen oder in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff zu ihrer Entwickelung nöthig habe". Hiernach geht also die gegentheilige Ansicht kurz dahin, dass das Wachsen der Hefe ohne freien Sauerstoff unmöglich ist. Es existirt — sagt Brefeld — nicht, wie Pasteur annimmt, auf der niedrigsten Stufe der Organismen eine Classe von Wesen, welche im Stande sind, sich von gebundenem Sauerstoffe zu ernähren und sich unter Bedingungen zu entwickeln, die den für die übrigen organischen Wesen geltenden durchaus entgegengesetzt wären.

Diese Ansicht von Br. fand Widerspruch. Traube (C.-Bl. 1874. 535) hat Versuche veröffentlicht, welche bestimmt ergeben, dass ein Wachsthum und eine Entwickelung der Hefe ohne freien Sauerstoff allerdings möglich ist. Allein trotzdem ist auch er mit Pasteur insofern nicht in Uebereinstimmung, als nach seinen Versuchen die Hefe in sauerstofffreien Flüssigkeiten zwar leben, aber keine lebhafte Gährung erzeugen, sondern höchstens den Anfang einer solchen hervorrufen kann, und zwar einen so schwachen Anfang, dass nach Traube's Ansicht hierbei nicht der Zucker, sondern die der Lösung beigemengten Eiweisskörper zum Zwecke der Entwickelung der Hefe zersetzt werden. Man darf daher nicht annehmen, dass die Zersetzung des Zuckers bei Abschluss der Luft eine Consequenz des Lebens ohne freien Sauerstoff sei.

Kurz, Brefeld stellt in Abrede, dass die Hefe ohne Gegenwart von Luft leben kann, und erklärt Pasteur's Versuche für irrig; Traube andererseits giebt zu, dass Pasteur's Versuche richtig sind, aber er sowohl wie Brefeld weisen doch die Ansicht zurück, dass die Hefe ohne freien Sauerstoff den Zucker zersetzen könne.

Bekanntlich haben die beiden letztgenannten Forscher später gegeneinander nochmals replicirt. Brefeld hält die Genauigkeit seiner Versuche und die Richtigkeit seiner Schlussfolgerungen aufrecht, Traube dagegen vertheidigt seine Anschauung mit voller Bestimmtheit.

Pasteur hat nun, um diese Frage nochmals einer Prüfung zu unterziehen, neue Versuche ausgeführt u. dabei dieselben möglichst zu vereinfachen gesucht, um dadurch grössere Klarheit in die Sache zu bringen. Er hofft dadurch zu zeigen nicht nur, dass sich Brefeld im Irrthume befindet, sondern auch, dass dasjenige Experiment, auf welches Traube seine ihm (Pasteur) widersprechende Meinung stützt, ebenfalls ungenau ist. Zugleich soll dieses Experiment die Umstände klar legen, durch welche man zur Aufstellung so entgegengesetzter Meinungen gelangt ist.

Er nahm einen Glasballon von mehreren Liter Inhalt, der mit zwei Tubulaturen versehen war. Die eine war zu einer Röhre ausgezogen und nach unten umgebogen; sie war bestimmt, als Gasableitungsrohr zu dienen. Die andere lief in ein aufrecht stehendes Rohr aus, welches mit einem Glashahne versehen war, oberhalb dessen sich ein kleiner cylindrischer Trichter befand. Der Ballon wurde mit Hefewasser und Zuckerlösung gefüllt und dann der Inhalt desselben zum Sieden erhitzt; während dessen tauchte die nach unten umgebogene Gasableitungsröhre in ein Gefäss, welches mit der gleichen ebenfalls siedenden Lösung gefüllt war. Man unterhielt das Kochen hinreichend lange und setzte dasselbe im äusseren Gefässe auch noch während der Abkühlung des Ballons fort. Nachdem letztere vollständig war, wurde das Gasableitungsrohr schnell in eine Quecksilberwanne gebracht und der Apparat dann bei einer Temperatur von 20—25° erhalten. Versuche mit Indigocarmin, welches durch das Schützenberger'sche Reagens (hydroschwefligs. Natron) entfärbt war, zeigten bestimmt, dass nicht die geringste Spur freien Sauerstoffes in der Flüssigkeit enthalten war. Es handelte sich nun darum, die Flüssigkeit in Gährung zu versetzen, ohne sie wieder mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde in dem kleinen Trichter, der oberhalb des Glashahnes angebracht war, ein wenig Bierwürze oder zuckerhaltiges Hefewasser in Gährung gebracht und zwar mit allen möglichen Vorsichtsmaassregeln, welche die Gewissheit gaben, dass die Gährung rein war, d. h. dass die Hefe keine Spur fremartiger Fermente enthielt. Sobald sich die 3—4 C.-C. Flüssigkeit, welche in dem kleinen Trichter enthalten waren, in voller Gährung befanden, liess man durch Oeffnung des Glashahnes einige Tropfen der gährenden Würze in die Flüssigkeit des Ballons hineinlaufen und schloss sogleich den Hahn wieder, so dass oberhalb desselben noch der grösste Theil der gährenden Flüssigkeit blieb. Unter solchen Bedingungen entwickelte sich die Hefe, welche in die absolut luftfreie gährungsfähige Flüssigkeit nur in ausserordentlich geringer, ja unwägbarer Menge gebracht worden war, doch ganz normal in Uebereinstimmung mit den von dem Vf. früher ausgeführten Versuchen und im Widerspruche mit denen von Brefeld. Die Hefemenge, die man erhielt, und die Menge des zersetzten Zuckers hingen nur von dem Volumen der gährungsfähigen Flüssigkeit ab. Er konnte bei einer öfteren Wiederholung dieser Versuche auf diese Weise mehrere Hektoliter Bierwürze vollständig durch Gährung erschöpfen. Wie Vf. schon im Jahre 1861 mitgetheilt hat, dauerte auch bei diesen Versuchen die Gährung länger als bei Berührung mit Luft, aber sie ging vollständig zu Ende im Widerspruche mit der Ansicht von Traube, nach welcher die Gährung bei Abschluss von Luft zwar beginnen, aber alsbald wieder aufhören soll.

Alle Versuche von Brefeld sowohl als von Traube sind somit, der Ansicht des Vf's. nach, gänzlich ungenau.

Wie aber ist es zu erklären, dass die beiden genannten Physiologen trotz der vorzüglichen experimentellen Anordnung ihrer Versuche zu irrigen Resultaten gelangen konnten? Vf. meint, dass der oben beschriebene Versuch auch hierfür die Erklärung liefert. Vf. hat schon früher bemerkt, dass, wenn man luftfreie gährungsfähige Flüssigkeiten in Gährung versetzen will, die Anwendung junger Hefe nöthig ist. Dies bestätigt sich wiederum hier. Denn wenn man die in dem kleinen Trichter enthaltene Flüssigkeit ausgähren lässt und erst dann etwas davon in den Ballon bringt, so bemerkt man, dass die Hefe nur mit äusserster Schwierigkeit eine Vermehrung erfährt, und hierin mag, wie Pasteur meint, Brefeld's Irrthum begründet sein, indem derselbe jedenfalls mit zu alter Hefe gearbeitet hat. Warum andererseits Traube nur einen Anfang der Gährung und nicht eine Vollendung derselben beobachtete, rührt nach Pasteur daher, dass derselbe nicht mit reiner Hefe arbeitete (vgl. C.-Bl. 1874. 14. 15). Denn wenn die Hefe, die man in luftfreie zuckerhaltige Flüssigkeiten bringt, nicht absolut rein ist, so entwickeln sich nach kurzer Zeit fremdartige Fermente, welche den Vorgang compliciren, die Alkoholhefe verderben und ihre Weiterentwickelung hemmen.

Vf. sieht davon ab, weiter auf diesen Punkt einzugehen, um den Beweis zu führen, dass das Ferment seine höchste Wirksamkeit (nicht die grösste Schnelligkeit der Wirkung, was eine ganz andere Sache ist) bei Abschluss der Luft entwickelt, und dass im Gegentheile die geringste Wirkung dann statthat, wenn es die möglichst grösste Menge freien Sauerstoff zur Verfügung hat. Diesen Punkt der Frage will er hier nicht erörtern, weil derselbe von seinen Gegnern nicht angegriffen worden ist, und er beschränkt sich deshalb darauf, das zu wiederholen, was er bereits 1860 gesagt hat: „Der chemische Process der Gährung ist im Wesentlichen ein dem Acte des Lebens correlativer Vorgang, er beginnt und endigt mit dem letzteren; niemals tritt eigentliche alkoholische Gährung ein, ohne dass zugleich Organisation, Entwickelung und Vervielfältigung von Zellen oder fortgesetzte Weiterentwickelung schon gebildeter Zellen stattfindet". Diesem Satze fügt er heute wie damals hinzu: Die Gährung ist die Consequenz des Lebens ohne freien Sauerstoff. Es giebt zwei Arten von Wesen: die einen, *Aerobien*, bedürfen zu ihrem Leben des Sauerstoffes, die anderen, *Anaerobien*, können denselben entbehren (vgl. C.-Bl. 1864. 468). Letztere sind die Fermente. Obgleich sie ohne Luft leben können, sobald diese gänzlich fehlt, vermögen sie doch zum Zwecke ihrer Ernährung verschieden grosse Mengen freien Sauerstoffes zu verwenden, sobald solcher vorhanden ist, und ihre Gährung erregende Wirkung steht im umgekehrten Verhältnisse zu dem Volumen freien Sauerstoffes, welches sie assimiliren können. Wenn sie ausschliesslich unter Mitwirkung von freiem Sauerstoffe leben, dann gehören sie der Classe der Aerobien an, d. h. sie sind keine Fermente; wenn die Anaerobien dagegen (wie Vf. bereits im J. 1872 ausgesprochen hat) und namentlich die Schimmelpilze in Umstände gerathen, wo es ihnen an freiem Sauerstoffe gebricht, so werden sie zu Fermenten und zwar genau in dem Maasse der chemischen Arbeit, welche sie ohne freien Sauerstoff leisten.

Die Theorie der Gährung ist hiermit nach Pasteur's fester Ueberzeugung begründet. Sie wird mathematisch erwiesen sein, wenn die Wissenschaft so weit fortgeschritten ist, um das Verhältniss, welches zwischen derjenigen Menge von Wärme, die die Hefe bei Luftabschluss während der Zersetzung des Zuckers gebraucht, zu derjenigen, die bei genügendem Sauerstoffzutritte durch Verbrennung entwickelt wird, festzustellen. (C. r. 80. 452.)

# Kleine Mittheilungen.

**Ueber das Schweissen des Eisens,** von W. M. Williams und A. Ledebur (Schluss.)

A. Ledebur fasst den Vorgang des *Schweissens* ebenfalls als eine physikalische Erscheinung auf, die ihren Grund in der Cohäsion der Moleküle hat. Williams' Vergleich mit dem Zusammenkleben zweier Stücke Schusterpech, Glaserkitt, Thon und Glas passt nur theilweise. Glaserkitt und Thon lassen streng genommen eine Parallele mit dem Eisen nicht zu. Beide bestehen aus einer grossen Menge einzelner, zwar winzig kleiner, aber doch selbstständiger Körperchen, welche durch Beimengen einer Flüssigkeit (Wasser, Glycerin u. a.) „Bindekraft" erhalten. Es ist bekannt, dass die Flüssigkeiten eine oft bedeutende Adhäsion an feste Körper zeigen. Diese Adhäsion bewirkt das Zusammenhalten des Kittes, des Thones, des Formsandes in Giessereien. Ein Stück Eisen aber bildet einen einzigen, völlig gleichartigen Körper, und beim Schweissen tritt unmittelbar Eisen auf Eisen. Vf. möchte dagegen als besonders charakteristische Analogien für das Schweissen des Eisens das Wachs und das Glas nennen. Beide Körper sind im kalten Zustande hart, spröde; gestatten aber eine Vereinigung mehrerer Stücke zu einem Ganzen, sobald die Sprödigkeit durch Erwärmung aufgehoben und dadurch die Möglichkeit einer Formveränderung durch Pressen, Drücken, Stossen in solchem Maasse erreicht ist, dass ein eigentliches Zerreissen, Splittern, Brechen des Körpers nicht mehr stattfindet.

Analogien für das Schweissen des Gusseisens bieten uns diejenigen Körper, welche nicht allmälig, sondern plötzlich aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, z. B. das Wasser und das Stearin. Lässt man auf eine Eisfläche Wasser laufen und zwar so lange, bis die obere, gewöhnlich verunreinigte Eisschicht zu schmelzen beginnt, und lässt dann das Wasser auf dem Eise erstarren, so vereinigt es sich mit demselben zu einem Ganzen. Die Bildung der Eiszapfen an unseren Dächern bietet ein anschauliches Beispiel dafür. Denselben Vorgang können wir täglich an unseren Stearinlichtern wahrnehmen, wenn das geschmolzene Stearin an dem Lichte hinabläuft und dort durch Stauung allmälig ganz erhebliche, aus einem Stücke bestehende, Auswüchse bildet.

Vf. glaubt, dass alle diese Vorgänge, das Schweissen des schmiedbaren und des Gusseisens inbegriffen, sich auf ein einziges, sehr einfaches Naturgesetz zurückführen lassen. Ein jeder feste Körper verdankt seinen Aggregatzustand der Cohäsion seiner Moleküle, d. h. der zwischen ihnen thätigen Anziehungskraft, welche das Zerfallen des Körpers verhindert. Zertheilt man nun einen festen Körper durch Zerreissen, Schlagen, Schneiden od. dergl. in zwei gleiche Theile, so hebt man auf den Trennungsflächen jene Cohäsion gewaltsam auf, und es gelingt nicht ohne Weiteres, sie durch einfaches Zusammenfügen der getrennten Hälften wieder herzustellen und die Hälften zu einem Ganzen zu vereinigen, weil einestheils ein so festes Zusammenpressen, wie zur Herstellung der Cohäsion der getrennten Moleküle erforderlich sein würde, in den meisten Fällen ein Zertrümmern des starren Körpers zur Folge haben würde; zweitens die Trennungsflächen in Folge mechanischer Aenderungen bei der Trennung — Splittern, Bersten, Ausscheiden von Spänen und ähnlichen Vorgängen, wenn auch nur im kleinsten, dem Auge nicht wahrnehmbaren Maasse — nicht mehr absolut genau aufeinander schliessen; und drittens sehr häufig chemische Vorgänge auf den Trennungsflächen (Oxydation) sofort deren ursprüngliche Beschaffenheit verändern. Kann man diese Hindernisse der Vereinigung beseitigen, so tritt die Cohäsion zwischen den Molekülen beider Hälften wieder in Wirkung.

Legt man z. B. zwei Spiegelscheiben mit ihren Flächen auf einander, so ist es, ohne sie zu zerbrechen, oft unmöglich, sie wieder auseinander zu bringen. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass auch zwei Spiegelscheiben niemals absolut ebene Flächen, sondern stets, wenn auch ungemein kleine, doch im Vergleich mit der Grösse der Moleküle erhebliche Unebenheiten besitzen, welche einer vollständigen Cohäsion entgegenwirken.

Wenn man nun aber im Stande ist, durch starkes Zusammenpressen der an u. für sich weichen oder durch Erhitzen in einen weichen dehnbaren Zustand versetzten gleichartigen Körper ein eben so inniges Aneinanderlagern der Moleküle zu bewirken, wie in einem ungetheilten Körper, so tritt das Gesetz der Cohäsion auch zwischen den Molekülen der vorher getrennten Körper in Geltung, und sie bilden zusammen ein Ganzes. Oder wenn man von zwei Körpern gleichen Stoffes, welche, an und für sich spröde, die Eigenschaft besitzen, ohne vorher zu erweichen, plötzlich in den flüssigen Aggregatzustand überzugehen — Gusseisen, Wasser, Stearin — den einen im flüssigen Zustande mit dem anderen, auf eine dem Schmelzpunkte nahe Temperatur erwärmten Körper in dauernde, unmittelbare Berührung bringt und dadurch den Molekülen beider eine innige Aneinanderlagerung ermöglicht, so vereinigen sie sich gleichfalls zu einem Ganzen.

Wenn man zwei Stücke Blei, also einen weichen dehnbaren Körper, mit metallisch reinen Flächen aufeinander bringt und mit einem Hammer fest zusammenschlägt, so vereinigen sie sich schon in der Kälte zu einem Stücke.

Wenn man zwei Stücke Glas so weit erhitzt, dass es seine Sprödigkeit vollständig verliert und zu einer weichen plastischen Masse wird, so lässt es sich schon durch geringen Druck zu einem Ganzen vereinigen.

Bei dem schmiedbaren Eisen ist zur Vereinigung Weissgluth nöthig. Ausser der leichteren

Formveränderung der erst in Weissgluth völlig plastischen Masse wird noch ein anderer Zweck dadurch erreicht. Jedes Eisen überzieht sich im glühenden Zustande an der Luft sofort mit einer Oxydschicht, welche die Vereinigung zweier Stücke durch Schweissen — die Herstellung der Cohäsion zwischen den Molekülen — gänzlich verhindern würde. Die vollständige Entfernung dieser Oxydschicht zwischen den sich berührenden Flächen ist deshalb erste Bedingung für das Gelingen des Schweissens; und man bewirkt diese Entfernung, indem man aus dem entstandenen Oxyd durch Bestreuen mit Quarzsand eine leichtflüssige Schlacke bildet und diese Schlacke dann durch starkes Hämmern oder Pressen der aufeinander gelegten Eisenstücke herausquetscht. Dieses Herausquetschen kann aber nur dann gelingen, wenn das Eisen weich genug ist, um den Durchgang zu gestatten, und andererseits ist die Schlacke erst flüssig genug in hoher Temperatur.

Schwieriger als das Schweissen des Schmiedeeisens und Stahles ist das Schweissen des Gusseisens. Es spricht hierbei der Umstand mit, dass das flüssig gewesene, also stärker erhitzte Gusseisen in einem anderen Verhältnisse schwindet als die andere starre Hälfte, und dass durch diese verschiedene Schwindung leicht eine Lostrennung der verbunden gewesenen Theile eintreten kann; ferner, dass bei dem Berühren des festen und flüssigen Metalles die Aneinanderlagerung der Moleküle nicht immer eine so innige ist, als wenn beide Körper im teigartigen Zustande aufeinander gepresst werden, und dass sogar ein „Abschrecken" des flüssigen Eisens stattfindet, wenn dasselbe durch Wärmeentziehung seitens der kälteren Hälfte plötzlich zum Erstarren kommt. Denn einestheils befinden sich ja die Moleküle des festen Eisens in engerer Zusammenlagerung als die des flüssigen, und anderntheils finden bekanntlich beim Schmelzen, resp. Erstarren des Gusseisens Vorgänge Statt, welche höchswahrscheinlich sogar auf die atomistische Zusammensetzung der Moleküle verändernd einwirken. Deshalb ist es Hauptbedingung bei dem Schweissen des Gusseisens, so lange einen ununterbrochenen Strahl flüssigen Eisens über die zu schweissende Stelle zu leiten, bis die Oberfläche derselben selbst zu schmelzen beginnt. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **34.** 45.)

**Darstellung von mangan- und phosphorreichem Roheisen in Belgien und Erzeugung von Feinkorneisen daraus,** von Le Chatellier. A. *Roheisendarstellung.* In der Umgegend von Lüttich (zu Ougrée, Grevigné, Dolhain und Esperance) erzielt man aus Erzen (Minette von Luxemburg, Oligiste von Vezin, Raseneisenstein von Campine), welche ein gewöhnliches Frischroheisen mit 1—2, zuweilen bis 4 p. c. Phosphor geben, ein ausgezeichnetes Material für die Darstellung von Feinkorneisen, wenn man dieselben mit manganhaltigen Erzen, z. B. aus dem Nassauischen mit 15 p. c. metallischem Mangan und 33 p. c. Eisen, unter Umständen verschmilzt, welche die Entstehung eines manganreichen Roheisens gestatten. Zwar wird durch das Mangan der Phosphor nicht entfernt, aber es trägt dann beim Puddeln solchen Roheisens auf Feinkorn der Mangangehalt zur besseren Abscheidung des Phosphors bei und es entsteht eine sehr dünnflüssige Schlacke, welche sich leichter durch Zängen der Luppe entfernen lässt. Als Mittel zur Erzielung eines manganreichen Eisens haben sich bewährt:

a. 3förmige Hohöfen von etwa 16—17 Mtr. Höhe mit 2—2,2 Mtr. hohem und 1,6 Mtr. weitem Gestelle, 3,5 Mtr. weiter Gicht und 4,8 Mtr. weitem Kohlensacke, wobei besonders das hohe Gestell mit geraden Wänden zur Temperatursteigerung für die Manganreduction beiträgt;

b. stärkerer Kalkzuschlag, als für ordinäres Frischroheisen, welcher bei der hohen Temperatur im Gestelle etwa verschlacktes Manganoxydul frei macht, so dass sich dasselbe reduciren kann. Die Erze sind zum Theil sehr kalkhaltig;

c. langsamer Ofengang durch verminderte Windpressung (10—14 Cmtr.), indem sich dann weniger Mangan verschlackt, allerdings aber das Feuer sich leichter an den Wänden aufsieht und das Gestell leichter zerstört. Die schwache Windpressung erfordert porösere Cokes, welche leichter eine erwünschte reducirende Atmosphäre auch in höheren Ofentheilen giebt. Windtemperatur durchschnittlich 240° C. Wegen Erniedrigung der Temperatur durch die schwache Windpressung bedarf es eines hohen Gestelles.

Zu Grevignée bestand z. B. eine Beschickung für manganhaltiges Eisen aus 1000 Kilogrm. Cokes, 500 Kilogrm. Kalk, 1,500 Kilogrm. ordinärem und 500 Kilogrm. Manganerz; für ordinäres Frischroheisen aus 1000 Kilogrm. Cokes, 850 Kilogrm. Kalk und 2500 Kilogrm. ordinärem Erze. Man erzeugt 3 Sorten Roheisen, A. mit mehr als 6 p. c. Mangan und mit Spiegelflächen, etwas kleiner, als bei deutschem Roheisen; B. mit 3—6 p. c. Mangan, mit kleinen kaum zu erkennenden Facetten; C. mit weniger als 3 p. c. Mangan, gefleckt ohne Facetten. Letzteres C hat im Vergleich zu ordinärem Frischroheisen (D) nachstehende Zusammensetzung:

| | C | d | S | Si | Mn |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 3 | 1—2 | 0,01—0,1 | 0,5—1,0 | 0,25—3,5 |
| D | 2 | 1—2 | 0,3 | 0,2—0,5 | 0 |

Danach enthält C mehr Kohlenstoff und Silicium als D wegen heisseren Ofenganges, weniger Schwefel bei kalk- und manganreicher Schlacke, aber dieselbe Menge Phosphor.

Die erfolgenden Schlacken sind innen grün, oberflächlich braun und enthalten $^1/_2$—$^1/_3$ des Mangangehaltes vom Erze. Durch Zusatz von viel Kalk erfolgt manganreicheres Spiegeleisen und eine zerfallende Schlacke. Ougrée arbeitet indess mit einer kieselsäurereicheren Schlacke der Brennmaterialersparung wegen. Im Nachstehenden folgen einige Roheisen- und Schlackenanalysen:

**Roheisen.**

| | a. | b. | c. | d. | e. | f. | g. | h. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 3,5 | — | — | 6,29 | 2,25 | 2,12 | — | — |
| Si | 1,0 | 0,60 | 0,44 | 0,70 | 0,98 | 0,97 | 0,213 | 0,376 |
| S | — | nicht | bestimmt | — | 0,009 | 0,05 | 0,04 | — |
| P | 1,6 | 1,09 | 1,46 | — | 1,20 | 0,52 | 1,84 | 2,804 |
| Mn | 2—3 | 3,04 | 1,60 | 5,27 | 2,65 | 2,73 | 0,279 | — |
| Cu | — | — | — | — | 0,03 | — | — | — |

a. Grevignée. b—d. Ougrée. e. u. f. Dolhain. g u. h. Espérance.

**Schlacke.**

| | a. | b. | c. | d. |
|---|---|---|---|---|
| Kieselsäure | 32,75 | 35,00 | 39,00 | 38,00 |
| Kalkerde | 36,00 | 45,00 | 40,00 | 41,00 |
| Magnesia | 9,77 | „ | „ | „ |
| Thonerde | 17,82 | 13,00 | 12,00 | 14,60 |
| Eisenoxydul | 0,93 | 3,76 | 2,17 | 2,17 |
| Manganoxydul | 1,21 | 0,50 | 2,00 | 1,50 |
| Schwefel | 0,74 | 0,59 | — | 0,45 |
| Phosphorsäure | — | 0,36 | 1,625 | 0,20 |

a. Kalk- und magnesiareiche zerfallende Schlacke von Roheisen mit 6 p. c. Mangan. b—d. von Espérance.

B. *Feinkorndarstellung.* Aus dem erwähnten Roheisen wird Feinkorn dargestellt für feinen Draht, feines Blech, Achsen u. Bandagen für Eisenbahnen etc. in gewöhnlichen Puddelöfen, welche nur zu Ougrée zwei Herde haben. Die Ueberhitze dient zum Heizen von horizontalen Dampfkesseln, und zwar sind zu Grevignée für einen Kessel 2 Oefen, zu Ougrée für einen Kessel 2—4 Oefen vorhanden. Die Luppen werden unter Dampfhämmern bearbeitet von 2500 Kilogrm. Gewicht. Die Chargen bestehen aus einer Gattirung von manganhaltigem Eisen mit Weisseisen, welches aus etwas reineren Erzen bei höherer Temperatur erzeugt ist als das gewöhnliche Frischroheisen. Dieses Weisseisen enthält gewöhnlich weniger als 1 p. c. Phosphor. Zuweilen wird das manganhaltige Eisen für sich behandelt, wenn dasselbe nicht über 5 p. c. Mangan enthält; wenn darüber, so gelingt das Frischen nicht vollständig. Die Chargen betragen 200—225 Kilogrm., z. B. für Blecheisen erster Qualität 175 Kilogrm. Spiegeleisen mit 7 p. c. Mangan und 50 Kilogrm. Weisseisen zum Frischen, oder 50 Kilogrm. deutsches Spiegeleisen mit 12 p. c. Mangan und 175 Kilogrm. Weisseisen, für zweite Qualität Roheisen mit 5 p. c. Mangan. Zu Dolhain für Stahl und Feinkorn von Extraqualität $^1/_2$—$^2/_3$ Roheisen A mit mehr als 6 p. c. Mangan, das übrige Weisseisen; für Stahl zweiter Qualität und Feinkorn zu Draht $^1/_3$ A und $^2/_3$ Weisseisen; für Feinkorn zweiter Qualität $^1/_3$ B mit 3—6 p. c. Mangan und $^1/_3$ Weisseisen oder Roheisen C mit weniger als 3 p. c. Mangan allein. Je bessere Qualität man erzeugen will, um so langsamer arbeitet man bei möglichst hoher Temperatur. Für Feinkorn erster Qualität macht man nur 4 Chargen in 12 Stunden mit 900 Kilogrm. Roheisen, während bei ordinärem Eisen 8 Chargen in 12 Stdn. mit 1700 Kilogrm. Roheisen.

Die Luppen werden gezängt und zerbrochen, dann classificirt in solche mit hinreichend feinem und gleichmässigem Korne, und in solche mit sehnigen Partien, welche minder gutes Eisen liefern. Man hat bei Verarbeitung von manganhaltigem Roheisen 5 p. c. Verlust, bei gewöhnlichem Eisen 10 p. c.; ersterer entspricht bei der langsamen Arbeit der Qualität vorhandenen Kohlenstoffes, Phosphors und Mangans. Auf 1 Thl. erhaltene Producte geht durchschnittlich 1 Thl. Steinkohlen. Den günstigen Einfluss des Mangans auf die Entfernung des Phosphors zeigen die folgenden Analysen von gewöhnlichem Eisen (a—c) und Feinkorneisen (d).

| | a | b | c | d |
|---|---|---|---|---|
| | Gehämmert | Gewalzt | Blech | |
| S | 0,173 | 0,053 | 0,106 | 0,016 |
| P | 0,662 | 0,299 | 0,299 | 0,103 |
| $SiO_2$ | 0,807 | 0,614 | 0,266 | 0,277 |

Es enthielt ferner ein Stab mit gleichförmigem Feinkorne auf dem Bruche (b) und mit theilweise sehniger Textur (c) aus Roheisen (a).

| | a | b | c |
|---|---|---|---|
| Si | 1,0 | — | — |
| P | 1,6 | 0,055 | 0,03 |
| Mn | 2—3 | — | — |
| C | 3,5 | — | — |
| Schlacken | + C | 1,300 | 1,6 |

Hieraus ergiebt sich, dass Nr. b etwa 0,4 p. c. C enthält, Nr. c nichts; ferner Nr. b um die Hälfte mehr P als Nr. c, Nr. b die Hälfte weniger eingeschlossene Schlacke enthält, völlig unangreifbar von Salpeters., während Nr. c einen rothschwarzen Rückstand hinterlässt von magnetischem Eisenoxyde, wonach die Oxydation bei c weiter fortgeschritten ist. Trotzdem ist die Eisenqualität nicht besser, weil die eingeschlossenen Schlacken hochoxydirt und nicht hinreichend flüssig sind u. die Masse unhomogen machen. Der Einfluss des Mangans bei der Benutzung des phosphorreichen Roheisens auf gutes Feinkorn ist ein sehr complicirter; dasselbe macht die Schlacke flüssiger, es bleiben wie beim Bessemern geringe Mengen Mangan im Eisen, welche nützlich wirken, dann wirkt das Mangan durch seine chemischen Eigenschaften während des Processes selbst. Indem sich dasselbe oxydirt, giebt es eine starke Basis, welche die Oxydation der Unreinigkeiten des Eisens erleichtert, welche im Allgemeinen als Säuren wirken. Aehnlich verhält sichs z. B. mit dem Antimonblei. Beide Metalle für sich oxydiren sich langsam bei Rothgluth, in Verbindung aber verbrennen beide rasch unter Bildung von antimonsaurem Bleioxyd. Die Dünnflüssigkeit der manganhaltigen Schlacken wirkt der Entstehung von Sehnen entgegen, ähnlich wie der Aschengehalt von Holz wegen seines Alkaligehaltes. (Ann. d. min. **6.** 216; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **34.** 73.)

## Technische Notizen.

**Ueber elastisches und dehnbares Glas,** von JUL. FAHDT. Wir hielten bisher die Sache, sowie es jeder Fachmann gewiss gethan hat, für eine Zeitungsente. Wir hatten aber seitdem Gelegenheit uns zu überzeugen, dass der Angelegenheit eine grössere Wichtigkeit beizulegen ist, als man glauben wollte. Es ist in dieser Richtung eine wichtige Entdeckung gemacht worden, die allerdings den oben genannten Namen nicht verdient, wohl aber mit „gehärtetem Glase" richtig bezeichnet wird und im Stande ist, in verschiedenen unserer Branchen eine ganz wesentliche Umwälzung in's Leben zu rufen. Diese Entdeckung oder Erfindung ist durch DE LA BASTIE in Richmont (Departement Ain) gemacht und wollen wir nicht verfehlen, unseren Lesern die mit dem auf diese Weise angefertigten Glase gemachten Experimente, die wir aus authentischer Quelle besitzen, mitzutheilen. Die nachstehenden Versuche wurden auf Veranlassung der Eisenbahn-Administration im Bahnhofe von Pont d'Ain angestellt, welche sich von der Wahrheit der Erfindung und deren Nutzanwendung für ihre Zwecke überzeugen wollte. Zuförderst stellte man Experimente mit gewöhnlichem Tafelglase an, indem man eine Scheibe, 6 Mmtr. dick, in einem Holzrahmen auf den Boden legte und darauf ein Gewicht von 100 Grm. aus geringer Höhe fallen liess. Bei einem Falle aus 50 Ctmr. Höhe wurde die Scheibe zertrümmert. Alsdann ersetzte man dieselbe durch eine Scheibe der neuen Erfindung, die jedoch nur halb so stark als erstere, d. h. 3 Mmtr. dick war. Man vergrösserte successive den Fall desselben Gewichtes, bis man bis zur Decke des Wartesaales angelangt war, und setzte diese Versuche nachher in dem äusseren Perron des Bahnhofes fort. Bei 5 Mtr. 50 Ctmtr hielt die Glastafel noch aus und zerbrach erst bei 5 Mtr. 75 Cmtr. Höhe. — Es ergab sich, dass die Glasscheibe nicht wie vorher in grössere oder kleinere Stücke zerbrach, sondern in ganz kleine Krystalle sich zertheilte, was von einer eigenthümlichen Veränderung der molecularen Zusammensetzung zeugt. Auf den Boden geworfen sprang eine Scheibe wieder zurück und gab einen metallähnlichen Klang von sich. Die Probe auf die Widerstandsfähigkeit des gehärteten Glases gegen den Einfluss der Hitze veranlasste eine weitere Serie von Versuchen. Ein gewöhnlicher Glasstreifen wurde der Flamme einer Lampe ausgesetzt; nach 24 Secunden zersprang derselbe, während ein ähnlicher Streifen des gehärteten Glases auch nach langer Zeit u. fast bis zur Rothglutth der Flamme Widerstand leistete; auch als man den so erhitzten Streifen in kaltes Wasser tauchte und denselben nass wieder auf die Flamme brachte, blieb derselbe unversehrt. Aus beiden Versuchen ist ersichtlich, dass erstens das gehärtete Glas (verre trempé) äusseren Einwirkungen wie Hagel vollkommen widersteht und dass ferner die Hitze keinen zerstörenden Einfluss auf dasselbe ausübt. — Lampencylinder würden z. B. jede Probe bestehen und auch für Küchen- und Haushaltungsgeschirre würde dasselbe Anwendung finden können. Wie viele weitere Nutzanwendungen, wie Fussböden u. Bedachung etc., daraus hervorgehen mögen, kann uns nur die Zukunft lehren. Diese interessante Erfindung, welche v. BASTIE Jahre langes Studium und Forschen gekostet hat, sieht jedoch einer grossen Zukunft entgegen. Für Frankreich und das Ausland sind Privilegien genommen. In Bourg erheben sich schon die Mauern eines bedeutenden Etablissements, um diese Erfindung auszubeuten, und es ist zu erwarten, dass noch im Laufe dieses Winters die Producte dem Handel zugänglich sein werden. (Glashütte 1874. Nr. 47.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

may 7

№ 13. **Chemisches** 31. März 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs und des Leins, von Jos. Boehm. (Forts. folgt.) — Kleine Mittheilungen. — Techn. Not.

## Wochenbericht.

### 2. Allgemeine Chemie.

**Berthelot,** Ueber die allgemeinen *Principien der Thermochemie.* 1. Einleitung. — 2. Ueber die Wärmetönung bei chemischen Reactionen zwischen Körpern in verschiedenen Zuständen. — 3. Ueber die Lösung. — 4. Kältemischung. — 5. Ueber den 3. Satz der Thermochemie. — 6. Ueber die Verbindungswärme, bezogen auf den festen Zustand; neuer thermischer Ausdruck für die Reactionen. — 7. Ueber die hohen Temperaturen. — 8. Untersuchungen über die symmetrische Isomerie und über die vier Weinsäuren (ausgeführt in Verbindung mit Jungfleisch). — 9. Ueber die krystallisirten Hydrate der Schwefelsäure. — 10. Ueber die Bildung der Niederschläge. — 11. Ueber einige calorimetrische Probleme. — 12. Studien und Experimentaluntersuchungen über die Sulphüre. — 13. Ueber die Wiederauflösung der Niederschläge. (Ann. Chim. Phys. [5] 4. 5. 141; vergl. die verschiedenen einzelnen Mittheilungen des Vf's. in den letzten Jahren).

**L. Cailletet,** Ueber den *Einfluss des Druckes auf die Verbrennung.* Der Apparat des Vf's. gestattete, Verbrennungen unter einem Drucke von 30—35 Atmosphären vorzunehmen und zu beobachten. Die Flamme einer gewöhnlichen Kerze nimmt bei steigendem Drucke zuerst an Helligkeit zu. Die Basis der Flamme, die in gewöhnlicher Luft durchscheinend und blassblau gefärbt ist, wird weiss und sehr leuchtend, bald aber ändert sich die Erscheinung und dicker Rauch entwickelt sich, der durch den Reinigungshahn entweicht. Die Entstehung dieses Rauches ist nicht etwa auf einen Mangel an Sauerstoff zurückzuführen, denn in der Luft, die aus dem Apparate heraustritt, brennen Kerzen ganz normal. Die Flamme erscheint durch den Rauch hindurch röthlich, und nach Beendigung des Versuches findet man den Docht stark verkohlt. Die Temperatur ist während des Versuches gestiegen, doch nicht genug, um einen Eisendraht zur Entzündung zu bringen. Phosphor verbrennt in comprimirter Luft ohne Vermehrung des Glanzes der Flamme. Die Flamme des brennenden Schwefels wird dunkler, lebhafter und erscheint an den Rändern gelbroth gefärbt. Die Bildung von Schwefelsäure wurde niemals beobachtet. Kalium verbrennt mit stark leuchtender violetter Flamme. Ein kleiner, mit glühenden Kohlen gefüllter Ofen wurde in den Verbrennungsraum gebracht und dann die Luft comprimirt. Doch konnte Vf. bis zu 25 Atmosphären hin nicht wahrnehmen, dass die Verbrennung lebhafter geworden wäre als in gewöhnlicher Luft. Die Flamme einer Alkohollampe mit sehr dünnem Dochte, die in gewöhnlichem Luftdrucke kaum sichtbar ist, nimmt rasch an Leuchtkraft zu, je grösser der Druck wird; bei 18 bis 20 Atmosphären strahlt sie ein weisses glänzendes Licht aus, so hell wie eine Kerze. Das Spectrum dieser Flamme ist continuirlich und länger als bei gewöhnlichem Luftdrucke. Die Linie D scheint verbreitert. Schwefelkohlenstoff giebt ebenfalls eine glänzendere und hellere Flamme als in gewöhnlicher Luft. Auch hierbei wird keine Schwefelsäure gebildet. Als Vf. in den Verbrennungsraum einen Apparat mit Zink und verdünnter Salzsäure brachte, um Wasserstoff zu entwickeln und das Gas dann zu entzünden, gelang ihm letzteres nicht, auch dann nicht, als er den Versuch so einrichtete, dass der Wasserstoff durch die Compression der Luft nicht in den Apparat zurückgetrieben

werden konnte. Jedenfalls rührt dies daher, dass die Einwirkung der Säure auf das Zink durch den hohen Druck aufgehalten wurde.

Man erkennt aus diesen Versuchen, dass die Verbrennungstemperatur mit dem Drucke steigt, jedoch nicht sehr bedeutend. Der höhere Glanz der Alkoholflamme, sowie die Färbung der Schwefel- und Schwefelkohlenstoffflamme zeigen, welche Intensität die leuchtenden Strahlen bei Zunahme des Druckes gewinnen können. Vf. hat überdies nachgewiesen, dass auch die chemischen Strahlen mit zunehmendem Drucke eine grössere Activität gewinnen. Denn als er ein Sortiment phosphorescirender Substanzen, welche nach Bestrahlung durch Sonnenlicht in den Farben des Spectrums nachleuchten, den Strahlen einer in comprimirter Luft brennenden Flamme aussetzte, ergab sich, dass mehrere von diesen Substanzen, welche durch das Licht einer gewöhnlichen Flamme nicht afficirt werden, leuchtend wurden, und bei anderen die Intensität der Leuchtkraft zunahm. (C. r. **80**. 487.)

## 4. Organische Chemie.

**A. Markownikoff,** Ueber die *Oxydation der Buttersäure.* Bei der Oxydation dieser Säure bildet sich Essigsäure und wahrscheinlich Propionsäure. Diese Thatsachen widersprechen den Regeln, die von Popoff und Lee (C.-Bl. 1874. 403) für die Oxydation der sekundären Oxysäuren aufgestellt wurden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 165.)

**A. Buttlerow,** Ueber das *Pentamethyläthol*, $[C(CH_3)_3](CH_3)_2C(HO)$, oder den *fünffach methylirten Aethylalkohol.* Vf. erhielt denselben, indem er das Chloranhydrid der Trimethylessigsäure auf Zinkmethyl einwirken liess.

Dieses Gemisch krystallisirt nach einiger Zeit. Zur Zersetzung desselben wird Wasser hinzugesetzt und das dabei ausgeschiedene Zinkoxyd mittels Salzsäure entfernt. Auf der Oberfläche des Flüssigkeitsgemisches scheiden sich dann eine ölige Substanz und lange Krystalle ab. Die Krystalle sind sehr leicht durch Wasserdämpfe zu verflüchtigen und erwiesen sich als das Hydrat des neuen Alkohols, $2C_7H_{16}O + H_2O$. Lange, durchsichtige, prismatische Nadeln, etwas in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether. Ihr Geruch erinnert zu gleicher Zeit an Campher und Schimmel. Sie schmelzen bei 83° und erstarren wiederum bei 80°; bei 130° siedet der wasserfreie Alkohol. Ein Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure verwandelt das Hydrat sehr rasch in ein weisses festes Product. Bei Einwirkung von Brom auf dasselbe erhält man ein gelbes Oel, wahrscheinlich $C_7H_{15}Br$ und $C_7H_{14}Br_2$. Das reine Pentamethyläthol erhält man durch Erhitzen des Hydrates mit BaO in zugeschmolzenen Röhren bei 100°. Bei gewöhnlicher Temperatur farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer weissen, in Nadeln krystallisirenden Masse erstarrt. Schmilzt bei + 17° und siedet bei 131—132°. Es verbindet sich sehr energisch mit Wasser u. entnimmt dasselbe sogar der Atmosphäre. Behandelt man das Hydrat mit $PCl_5$, so erhält man das Chloranhydrid $C_7H_{15}Cl$ als eine weisse campherartige Masse. Diese Verbindung erinnert selbst an das feste Chlorhydrat des Terpentinöles. Bei 136° schmilzt es ohne Veränderung. Das Jodanhydrid, $C_7H_{15}J$, durch Jodwasserstoffsäure aus dem Hydrate erhalten, stellt eine weisse campherartige Masse dar, die bei 140—142° unter Zersetzung schmilzt. Beim Erhitzen dieser Verbindungen mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali erhielt Vf. das Heptylen

. Farblose Flüssigkeit, die auch in Kältemischungen nicht erstarrt, siedet bei 78—80°, riecht zu gleicher Zeit nach Campher und Terpentinöl. Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff werden von diesem Heptylen mit grosser Leichtigkeit gebunden u. geben die oben beschriebenen Verbindungen. Auch mit Brom vereinigt es sich leicht und bildet das Dibromid, $C_7H_{14}Br_2$, einen weissen, halbdurchsichtigen campherartigen Körper, der bei geringer Erwärmung schmilzt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 165.)

**F. A. Hartsen,** Zur *Entfernung und Reindarstellung der Aepfelsäure.* Es ist bekannt, dass die Bleisalze gewisser organischen Säuren in Essigsäure löslich sind. Von dieser Thatsache jedoch scheint man bisher, zur Trennung solcher Säuren, nur wenig oder keinen Vortheil gezogen zu haben. Vf. hat dieselbe auszubeuten gesucht und daher die geläufigsten organischen Säuren: Oxalsäure, Citronensäure, Weinsteinsäure auf die Löslichkeit ihrer Bleisalze in Essigsäure geprüft. Es hat sich dabei gezeigt, dass von den Bleisalzen dieser organischen Säuren, wie sie z. B. Fresenius erwähnt, nur äpfelsaures Bleioxyd bei der Temperatur von 50—70° C. in verdünnter Essigsäure löslich ist. Es ist jedoch unter solchen Umständen in beträchtlicher Menge löslich, und lässt man die Lösung langsam zu 40—30° abkühlen, so krystallisirt das äpfels. Bleioxyd in feinen Nadeln aus, sollte auch die Flüssigkeit nicht ganz rein sein. Diese Beobachtung gewährt ein Mittel, nicht nur um die Aepfelsäure (welche bekanntlich zerfliessend ist und andere Säuren am Krystallisiren verhindert aus Pflanzenauszügen zu entfernen, sondern gewährt auch ein Mittel, diese Säure rein zu erhalten. Von den Säuren, welche weniger häufig sind, theilt nur das agaricumsaure Blei-

oxyd diese Eigenschaft; dasselbe krystallisirt beim Erkalten in schneeweissen, schön glänzenden Nädelchen. (Arch. Pharm. [3] 6. 110.)

**Ad. Claus** und **Roennefahrt**, Ueber das Verhalten der *Citronensäure gegen Natrium*. Die Vff. haben eine Reihe von Versuchen angestellt, welche auf das Bestimmteste beweisen, dass die von Kämmerer im Jahre 1866 angegebene *Hydrocitronensäure* nicht existirt. Wenn man die Lösung von 1 Mol. entwässerter Citronensäure in absolutem Alkohol mit 3 Mol. Natrium versetzt, so treten genau die von Kämmerer beschriebenen Erscheinungen auf, nur ist von ihm dabei übersehen, dass sich ununterbrochen, bis alles Natrium zersetzt ist, Wasserstoffgas entwickelt. Die Vff. haben den Wasserstoff durch Anwendung passender Apparate aufgesammelt und seine Menge dem verwendeten Natrium äquivalent gefunden. Erwärmt man, nachdem alles Natrium verschwunden ist, die breiartige Masse, so destillirt zunächst Aethyläther, später natürlich Alkohol über, und in dem Rückstande befindet sich alle, in den Versuch eingeführte Citronensäure unverändert in Form des reinen Natronsalzes, und dieses giebt, wenn vollständig neutral, mit Eisenchlorid keine Spur eines gelben Niederschlages, wie ihn Kämmerer beschrieben hat. Der Verlauf der Reaction ist folgender. Zunächst wirkt das Natrium auf den absoluten Alkohol und bildet unter Wasserstoffentwickelung Natriumalkoholat, und dieses setzt sich sofort mit dem Citronensäureäther zu Aethyläther und citronens. Natron um. Die gelben Krystalle, welche Kämmerer für die neue Säure hielt, erkannten die Vff. für ein saures citronensaures Bleisalz, welches sich leicht bildet, wenn man das zur Isolirung der Säure (auf Zusatz von essigs. Blei) gebildete Bleisalz vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nicht gut zerreibt.

Als die Vff. *Natriumamalgam auf Citronensäureäther* einwirken liessen, fanden sie, dass auch in diesem Falle eine Reduction nicht stattfindet. Ueberhaupt tritt bei absolutem Abschlusse von Wasser eine Reaction gar nicht ein. Andererseits aber ist es den Vff. gelungen, dadurch, dass sie den Wasserzutritt sehr langsam und nur in bestimmten Grenzen gestatteten, eine Aethylgruppe nach der anderen durch Natrium zu ersetzen und so die bis jetzt noch unbekannten *Diäther-* u. *Monoäther-Citronensäuren* darzustellen. Beide Säuren sind von der unveränderten Citronensäure leicht zu trennen, da ihre Alkalisalze in Alkohol, ihre Baryt- und Silberverbindungen in Wasser leichter löslich sind. (Ber. Chem. Ges. 8. 155.)

**O. Begusch**, Ueber eine neue Art der *Bildung der Aldehyde*. Vf. erhielt die Aldehyde, indem er das Kalksalz der Säure, deren Aldehyd er erhalten wollte, mit oxalsaurem Kalk und Calciumhydroxyd destillirte. Auf diese Weise wurden die Aldehyde der Benzoësäure und Essigsäure erhalten. Die Versuche werden fortgesetzt. (Ber. Chem. Ges. 8. 164.)

**O. N. Witt**, Zur Kenntniss des *1,3 Dichlorbenzols* und seiner Derivate. (Ber. Chem. Ges. 8. 143.)

**Rud. Biedermann** und **A. R. Ledoux**, Notiz über *Mesitol*. (Ber. Chem. Ges. 8. 250.)

**Ad. Claus** und **Willgerodt**, Ueber das *Dioxychinon des Chrysens*, *Chrysezarin*. In der Alizarinpaste Nr. I aus der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning fanden die Vff. einen Bestandtheil, der sich namentlich dadurch vom Alizarin unterscheidet, dass die Lösung seiner Kaliumverbindung rein blutroth ist, ohne eine Spur von dem violetten Teint des Kaliumalizarates zu haben. Durch Säuren wird aus dieser Lösung ein voluminöser gallertartiger Niederschlag von hellcitronengelber Farbe gefällt, welcher in kochendem Eisessig leicht löslich ist und beim Erkalten solcher Lösungen in nicht sehr langen, mehr breiten dunkelbraunen Nadeln von prachtvoll bronzeartigem Metallglanze auskrystallisirt. Derselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem wenig löslich, schmilzt über 300°, sublimirt bei 305—310° zu breiten, meist federförmig gruppirten Nadeln von orangegelber Farbe und prachtvollem Glanze. Die Analysen führten zu der Formel $C_{18}H_{10}O_4$. (Ber. Chem. Ges. 8. 157.)

**Ad. Baeyer**, Darstellung des *Brenzkatechins*. Vf. behandelte den zwischen 200 und 205° siedenden Theil des rheinischen Buchenholztheerkreosots, welcher das Guajakol (Sdp. 200°) enthält, bei 195—200° mit trocknem Jodwasserstoffsäuregase und erhielt glatt eine Spaltung in Jodmethyl und Brenzkatechin. (Ber. Chem. Ges. 8. 153.)

**F. Fittica**, Ueber *Azobenzoësäuren*, eine *vierte Mononitro-* und eine *fünfte Dinitrobenzoësäure*. (Ber. Chem. Ges. 8. 252.)

**Ad. Baeyer** u. **C. Jaeger**, Ueber die *Amide des Diabensols*. Kekulé hat bekanntlich für das Griess'sche Diazoamidobenzol die Formel $C_6H_5NNNC_6H_5H$ gegeben, wonach dieser Körper als das phenylirte Diazobenzolamid aufzufassen ist. In neuester Zeit ist nun Griess (C.-Bl. 1875. 85) auf diese Substanz wieder zurückgekommen und hat, auf einige neue Versuche gestützt, die Richtigkeit dieser Formeln in Zweifel gezogen, indem er dafür die Formeln $C_6H_4 = NH = NH = NH . C_6H_4$ vorschlägt. Vff. haben nun gelegentlich eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche diese Frage, wenigstens in Bezug auf die Rolle, die das Anilin bei der Bildung des Diazoamidobenzols spielt, endgültig entscheiden dürften, und zwar zu Gunsten der Kekulé'schen Theorie.

Bei der Einwirkung des Anilins auf ein Salz des Diazobenzols bildet sich nach Kekulé ein phenylirtes Amid:

$$C_6H_5NNONO_2 + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_5NNNC_6H_5H + NO_2ONC_6H_5H_2.$$

Man sollte demnach erwarten, dass $NH_2$ nach folgender Gleichung das Amid selbst bilden würde:

$$C_6H_5NNONO_2 + 2NH_2 = C_6H_5NNNH_2 + NO_2ONH_4.$$

Nun weiss man aber nach Griess, dass diese letzte Reaction nicht in diesem einfachen Sinne verläuft, sondern Veranlassung zur Entstehung complicirter Producte giebt. Es mag dieser Umstand dazu beigetragen haben, die Richtigkeit der Kekulé'schen Theorie in zweifelhaftem Lichte erscheinen zu lassen, indem man geneigt sein konnte, dem Phenyl des Anilins bei der Bildung des Diazoamidobenzols eine eigenthümliche Rolle zuzuschreiben. Dass dem nicht so ist, geht aus den Versuchen der Vff. hervor, welche zeigen, dass man dem Phenyl Kohlenwasserstoffgruppen aus der Grubengasreihe substituiren kann, ohne dass der Charakter der Verbindungen eine erhebliche Veränderung erleidet. Dimethylamin und Aethylamin geben nämlich mit einem Salze des Diazobenzols Verbindungen, welche sich durchaus wie das Diazoamidobenzol verhalten, und bei den verschiedensten Zersetzungen immer wieder dieselben Basen liefern. Da nun beim Dimethylamin zwei Wasserstoffe des Ammoniaks durch Methyl festgelegt sind, so geht daraus hervor, dass man die entsprechenden Substanzen ebenfalls von der $HN_2$ Gruppe ableiten und wie das Diazoamidobenzol nach Kekulé als Amide des Diazobenzols auffassen muss. Die Gleichungen, nach denen sich diese Körper bilden, sind in Uebereinstimmung mit den obigen folgende:

$$C_6H_5NNONO_2 + 2N(CH_3)_2H = C_6H_5NNN(CH_3)_2 + NO_2ON(CH_3)_2H_2$$
$$C_6H_5NNONO_2 + 2N(C_2H_5)H_2 = C_6H_5NNN(C_2H_5)H + NO_2ON(C_2H_5)H_2.$$

Vff. schlagen daher für dieselben die Namen *Diazobenzoldimethylamid* u. *Diazobenzoläthylamid* vor, und für das Diazoamidobenzol den Namen *Diazobenzolphenylamid*. Eine weitere Bestätigung findet diese Ansicht in dem Umstande, dass tertiäre Basen wie Trimethylamin nicht derartige Producte liefern, sondern sich, wenigstens dem äusseren Ansehen nach, ähnlich wie Ammoniak verhalten. Hervorzuheben ist ferner noch die grosse Aehnlichkeit zwischen dem Dimethyl- und Aethyldiazobenzolamid und dem Diazobenzolimid von Griess. Diese Aehnlichkeit ist aber nur eine äusserliche; chemisch verhalten sie sich ganz verschieden, und es haben die Versuche der Vff. kein weiteres Licht auf diesen räthselhaften Körper geworfen.

*Diazobenzoldimethylamid.* Bringt man Dimethylamin mit salpetersaurem Diazobenzol in wässriger Lösung zusammen, so scheidet sich das Diazobenzoldimethylamid als gelbliches Oel ab. Zur Reinigung wird es mehrere Male mit Wasserdämpfen überdestillirt und mit Chlorcalcium getrocknet. Es scheint indessen das darin enthaltene Wasser auf diese Weise nicht vollständig entfernt werden zu können, da die Analyse des Oels niemals übereinstimmende Zahlen gab. Das Diazobenzoldimethylamid ist ein schwach gelbliches, eigenthümlich aromatisch, dem Diazobenzolimid ähnlich riechendes Oel, welches sich längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren lässt. In sehr kleinen Mengen erhitzt, destillirt es ohne Zersetzung über, bei grösseren Quantitäten tritt eine ziemlich lebhafte Explosion ein, wobei Dimethylamin gebildet wird.

Das Diazobenzoldimethylamid ist in Wasser u. Alkalien so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich sehr leicht in Aether, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln, sowie in Säuren, und besitzt überhaupt die Eigenschaften einer schwachen Basis. Die Salze der meisten Säuren sind aber sehr unbeständig, die wässrige Lösung zersetzt sich schon in der Kälte nach kurzer Zeit, beim Erwärmen sofort, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_5(OH) + N(CH_3)_2H + N_2,$$

was dem Verhalten des Diazobenzolphenylamids vollständig entspricht. Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregase in eine Lösung des Oels in wasserfreiem Aether erhält man farblose Krystalle, die offenbar das Salzsäuresalz sind, sich aber nicht zur Untersuchung eigneten, weil sie schon unter dem Aether durch Wasseranziehung zerfliessen und sich in kurzer Zeit zersetzen. Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein schön gelbes, krystallinisches Doppelsalz, welches aber auch keine stimmenden Zahlen lieferte. Dagegen besitzt das Pikrinsäuresalz gute Eigenschaften und gestattet die Zusammensetzung der Base mit Genauigkeit festzustellen. In ätherischer Lösung mit Pikrinsäure zusammengebracht giebt das Oel einen Niederschlag von gelben Nadeln, die in Aether schwer löslich sind, daraus aber ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können. Die Formel

$$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH = C_{14}H_{14}N_6O_7$$

verlangt: 44,44 C, 3,7 H (gef. 44,50 C. u. 3,9 H). Bei längerem Aufbewahren zersetzte sich die Substanz, besonders wenn sie nicht umkrystallisirt war. Von Alkalien wird die ursprüngliche Base anscheinend in ganz reinem Zustande daraus abgeschieden.

*Diazobenzoläthylamid.* Dieser Körper bildet sich genau wie der eben beschriebene und hat ganz dieselben Eigenschaften. Das Pikrinsäuresalz, welches übrigens etwas leichter zersetzbar zu sein scheint, ist isomer mit dem vorigen, u. gab folgende Zahlen: Die Formel

$$C_6H_5NNN(C_2H_5)H + C_6H_2(NO_2)_3OH = C_{14}H_{14}N_6O_7$$

verlangt: 44,44 C und 3,7 H (gef. 44,8 C und 3,5 H). Das Diazobenzoläthylamid ist wahrscheinlich identisch mit dem von Griess durch Einwirkung des Diazobenzolperbromids auf

Aethylamin erhaltenen Aethyldiazobenzolimid, von dem er angiebt, dass es ein dem Diazobenzolimid sehr ähnliches Oel sei.

Die Diazoverbindungen geben bekanntlich mit Amiden u. Phenolen Azoverbindungen, z. B. das Amidoazobenzol und das Oxyazobenzol. Auch in dieser Hinsicht verhalten sich die beschriebenen Körper genau wie Amide des Diazobenzols. Bringt man die beiden Oele in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Anilin zusammen, so färbt sich die Lösung allmälig roth u. Wasser scheidet nach einigen Tagen daraus Amidoazobenzol ab, während sich in der Flüssigkeit salzsaures Dimethylamin oder Aethylamin findet. Ein Vorgang, der vollständig dem Verhalten des Diazobenzolphenylamids entspricht:

$$\begin{aligned}
&C_6H_5NNNC_6H_5H + NC_6H_5H_2.HCl = C_6H_5NNC_6H_4NH_2 + NC_6H_5H_2.HCl\\
&C_6H_5NNNC_2H_5H + NC_6H_5H_2.HCl = C_6H_5NNC_6H_4NH_2 + NC_2H_5H_2.HCl\\
&C_6H_5NNN(CH_3)_2 + NC_6H_5H_2.HCl = C_6H_5NNC_6H_4NH_2 + N(CH_3)_2H.HCl.
\end{aligned}$$

Diazobenzolimid wird unter gleichen Umständen nicht verändert.

Um einen Diazokörper in ein Oxyazobenzol überzuführen eignet sich das Resorcin wegen der schönen Eigenschaften des entsprechenden Dioxyazobenzols am besten. Man kann diese Substanz nach der Methode, welche Kekulé und Hidden beim Phenol angewendet haben, sehr leicht darstellen, wenn man eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit überschüssigem Resorcin versetzt und dann verdünnte Kalilauge zugiebt. Säuren fällen aus der dunkelrothen Lösung einen schön rothen Niederschlag, der aus Aether in dunkelrothen Nadeln krystallisirt, von der Formel $C_6H_5NNC_6N_2(OH)_2 = C_{12}H_{10}N_2O_2$. Beim Erhitzen sublimirt die Verbindung, wobei ein Theil verkohlt. Das Sublimat schmilzt bei 160°. Erhitzt man nun Diazobenzoldimethylamid mit Resorcin, so erhält man unter Dimethylaminentwicklung dasselbe Product:

$$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_5NNC_6H_3(OH)_2 + N(CH_3)_2H.$$

(Ber. Chem. Ges. 8. 148.)

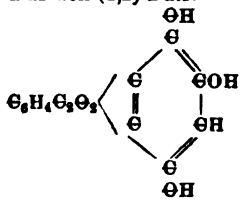
**Ad. Baeyer** und **Heinr. Caro**, *Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure.* 2. Mitthlg. (vergl. C.-Bl. 1874. 568.) — *Chinizarin.* Wie die Vff. früher angegeben haben, geben alle Substanzen, welche, mit conc. Schwefelsäure erhitzt, in Hydrochinonsulphosäuren übergeführt werden, bei Zusatz von Phtalsäureanhydrid Chinizarin. Ebenso verhält sich das bei 218° siedende Chlorphenol. Behandelt man diesen Körper nach der Vorschrift, welche zur Bereitung des Phenolphtaleïns gegeben ist, mit Phtalsäure und Schwefelsäure, so tritt bei niedriger Temperatur keine Reaction ein, erst bei 160° C. findet eine Einwirkung statt unter Bildung eines farblosen, in Kalilauge unlöslichen Körpers, eines gechlorten Phtaleïnanhydrids, das an einem anderen Orte beschrieben werden soll. Erhitzt man aber das Gemisch unter denselben Bedingungen, welche zur Bildung von Oxyanthrachinon aus Phenol erforderlich sind, auf etwa 200°, so entsteht nicht etwa das entsprechende gechlorte Oxyanthrachinon, sondern Chinizarin, indem das Chlor durch Hydroxyl ersetzt wird.

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>O + C_6H_4Cl(OH) = C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>C_6H_3(OH)_2 + HCl.$$

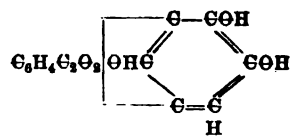
Diese Reaction liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dass das bei 218° siedende Chlorphenol dem Hydrochinon und nicht dem Resorcin entspricht, da das Chinizarin unzweifelhaft die Hydroxyle in der Hydrochinonstellung enthält.

*Purpurin.* Nach der Methode, welche de Lalande zur Ueberführung des Alizarins in Purpurin angewendet hat, lässt sich auch das Chinizarin in Purpurin verwandeln, indem man diesen Körper in Braunstein und Schwefelsäure auf etwa 140° erhitzt. Der Verlauf der Reaction ist ganz glatt. Für die Constitution des Purpurins ist dieser Versuch entscheidend. Da nämlich die Hydroxyle des Chinizarins die Parastellung (1,4) einnehmen, so kann das dritte bei der Purpurinbildung hinzukommende Hydroxyl nur in einer einzigen Weise gestellt sein (1,2,4). Es stimmt dies vollständig mit der Bildung des Purpurins aus dem Alizarin überein. Das Alizarin ist, wie die Vff. in der ersten Mittheilung nachgewiesen haben, ein Abkömmling des Brenzkatechins (1,2); es bleiben daher für das Purpurin nach dieser Entstehungsweise nur die Stellungen (1,2,3) u. (1,2,4) zur Auswahl übrig. Was die relative Stellung der Hydroxyle zu der $C_2O_2$-Gruppe betrifft, so ist das Purpurin, nachdem man sich die $C_2O_2$-Gruppe in der (1,2)- oder (1,3)-Stellung in das hydroxylirte Benzol eingefügt denkt, folgendermaassen zusammengesetzt:

Für den (1,2)-Fall:



Für den (1,3)-Fall:



Andere Möglichkeiten sind nach der gebräuchlichen Benzoltheorie nicht denkbar. (Ber. Chem. Ges. **8**. 152.)

**Ad. Baeyer,** Zur Geschichte des *Eosins*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 146.)

**E. Fischer,** Ueber die Einwirkung der *conc. Schwefelsäure auf Cörulignon und Hydrocörulignon*. Hierbei entsteht ein brauner krystallinischer Körper, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, ebenso in Aether, Benzol, Ligroin u. s. w., ziemlich leicht löslich in kaltem, noch leichter aber in heissem und selbst ziemlich verdünntem Alkohol. Dieser Körper ist schwefelfrei, löst sich in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder ausgefällt. Er hat der Analyse zufolge die Formel $C_{15}H_{16}O_6$, unterscheidet sich also vom Cörulignon eigenthümlicher Weise durch einen Mindergehalt von 1 Kohlenstoffatom im Molekül. Die Kaliumverbindung ist $C_{15}H_{14}K_2O_6 + 2H_2O$ und giebt bei 100° die beiden Wassermoleküle ab. Aus derselben wurden dargestellt das Silbersalz und das Bariumsalz. (Ber. Chem. Ges. **8**. 158.)

**C. Liebermann,** Ueber *Trimethylhexaoxydiphenyl*. Vf. bemerkt in Bezug auf die vorhergehende Mittheilung von Fischer, dass er die von demselben aus Cörulignon u. Schwefelsäure erhaltene Verbindung bereits in einer früheren Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 169. 248) beschrieben und dafür die Formel $C_{15}H_{14}O_6$ aufgestellt habe. Diese Formel stimmt auch mit den Fischer'schen Analysen annähernd zusammen, so dass sich die Verbindung vom Cörulignon nicht um C, sondern um $CH_2$ unterscheidet. Die Schwefelsäure hat also einfach ein Methoxyl in Hydroxyl verwandelt. Ferner hat Vf. gezeigt, dass nur die leichte Oxydirbarkeit der Substanz daran Schuld ist, dass man sie im Chinon- statt im Hydrochinonzustand, also $C_{15}H_{14}O_6$ statt $C_{15}H_{16}O_6$ erhält. Fischer hat vielleicht den Hydrochinonzustand $C_{15}H_{16}O_6$ reiner erhalten; seine Verbindung unterscheidet sich dann um $CH_2$ vom Hydrocörulignon. In diesem Zustande enthält die Verbindung, wie Vf. gezeigt hat, drei durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatome. Die von L. vermuthete Constitutionsformel wird daher durch die von Fischer ausgeführten Analysen des Kalium- und Bariumsalzes bestätigt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 249.)

**S. de Luca,** Ueber das *Oel von Achillea ageratum L.* Diese Pflanze wächst in verschiedenen Gegenden Mittelitaliens und wird daselbst wegen ihrer schönen gelben Blumen in Gärten cultivirt. Die ganze Pflanze entwickelt, wenn man sie in den Händen reibt, einen stark aromatischen campherartigen Geruch. Vor oder während der Blüthezeit gesammelt giebt sie, mit Wasser destillirt, ein ätherisches Oel, welches Vf. untersucht hat. Die Menge des Oeles wechselt je nach der Vegetationsperiode; die grösste Quantität erhielt man unmittelbar vor der Blüthe, d. h. im Monat Mai. In der Blüthezeit selbst ist der Oelgehalt ein geringer u. nebenbei erhält man eine harzige, stark riechende Substanz, welche mit Wasserdämpfen schwer flüchtig ist. Das Oel wirkt nicht auf Sauerstoff ein; eine kleine Menge mit überschüssigem Sauerstoffe in einer graduirten Röhre über Quecksilber zusammengebracht bleibt, selbst bei Gegenwart von Platinschwarz, unverändert. Mit einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron geschüttelt wird es milchig trübe und klärt sich erst nach mehreren Tagen wieder. Der Theil des Oeles, der bei 165—170° destillirt, bleibt bei —18° noch flüssig. Mit Chlor behandelt erhitzt sich das Oel, wird trübe, darauf wieder klar u. nimmt eine schwach röthliche Färbung an. Nach dem Neutralisiren der dabei entstehenden Chlorwasserstoffsäure durch kohlens. Natron scheidet sich eine unlösliche braune leichte Flüssigkeit ab. Diese giebt über Chlorcalcium destillirt eine gefärbte Substanz, welche mit festem Kali zusammengebracht zuerst flüssig bleibt, bald aber in eine teigige Masse übergeht; letztere liefert durch Destillation wieder das ursprüngliche Oel mit all seinen Eigenschaften. Das Chlorür verbrennt mit grünlicher Flamme. Brom, tropfenweise mit dem Oele in Berührung gebracht, giebt ein Zischen, wie wenn man glühendes Eisen mit Wasser berührt. Die Masse erhitzt sich und das Endproduct der Reaction mit kohlens. Natron behandelt liefert ein unlösliches Oel, welches schwerer als Wasser ist. Dasselbe reproducirt ebenfalls mit Kali behandelt das ursprüngliche Oel mit all seinen Eigenschaften. Das Oel, wie man es direct aus der Pflanze erhält, ist leichter als Wasser; spec. Gew. 0,849 bei 24°; die flüchtigeren Theile desselben destilliren bei 165 bis 170°; dann steigt die Temperatur und bleibt zwischen 180 u. 182° stationär. Der letztere Theil wurde analysirt: $C_{20}H_{44}O_2$. Das Oel ist also sauerstoffhaltig. Seine chemische Natur konnte bis jetzt noch nicht festgestellt

werden Doch wird Vf. seine Untersuchungen mit grösseren Mengen des Oeles wieder aufnehmen. (Ann. Chim. Phys. [5] **4**. 132.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Schützenberger,** Ueber *Buttersäuregährung*, hervorgerufen durch in Zuckerlösung untergetauchte Wasserpflanzen. In Bezug auf seine neueste Mittheilung über Buttersäuregährung, hervorgerufen durch Elodea canadensis in Zuckerlösung (C.-Bl. 1875. 153) ist Vf. durch Pasteur darauf hingewiesen worden, dass die Vibrionenfermente unter jenen Versuchsbedingungen die stickstoffhaltigen und mineralischen Mittel zu ihrer Ernährung nicht in der Flüssigkeit selbst, sondern nur an der Oberfläche der Pflanzen finden und dass sie sich namentlich dort entwickeln. Die Dickflüssigkeit der Lösung erkläre es, weshalb eine Trennung des Fermentes von der Blattoberfläche nicht erfolgt sei. Vf. selbst hatte bei seiner ersten Mittheilung diese Erscheinung dadurch zu erklären gesucht, dass die Ursache der Gährung in der Pflanze selbst liege und dass deshalb nach der Trennung der Zuckerlösung die Gährung auch aufhören müsse. Nachdem er jedoch in Pasteur's Laboratorium die Erscheinung nochmals beobachtet, schliesst er sich der Erklärung des Letzteren an. (C. r. **80**. 497.)

**H. Vohl,** Ueber den *Kohlenoxydgehalt des Tabakrauches*. Vf. bemerkt mit Bezug auf die Mittheilung von Krauss über denselben Gegenstand (C.-Bl. 1874, 775), dass er in Gemeinschaft mit Eulenberg bereits im Jahre 1871 das Kohlenoxyd als einen Bestandtheil des Tabakrauches nachgewiesen habe (Arch. Pharm. [2] **197**. 130). Der Ansicht, dass der Kohlenoxydgehalt des Tabakrauches eine bedeutende, ja sogar oft die Hauptquelle der Wirkungen desselben sei, kann Vf. nicht beistimmen, da die Menge des Kohlenoxyds eine sehr wechselnde, nie aber eine bedeutende ist und den bei dem Tabakrauchen sich bildenden flüchtigen organischen Basen die Hauptwirkung zugeschrieben werden muss. Wie Krauss selbst angiebt, sind seine analytischen Ergebnisse in Folge der Methode nicht genau; die von ihm gefundenen Resultate können daher keinen richtigen Aufschluss über den Kohlenoxydgehalt geben, da weder die Temperatur noch der Luftdruck bei den Messungen angegeben sind und der Sauerstoff und das Sumpfgas nicht berücksichtigt wurden. (Pol. J. **215**. 191.)

**C. F. Schulze,** *Löslichkeit des Borax und des Weinsteins in Glycerin*. Ein Theil officinelles Glycerin nimmt die gleiche Menge Borax auf. Auch Borax und Weinstein, beide gepulvert, lösen sich bei gelinder Wärme gleichzeitig in Glycerin leicht auf. (Arch. Pharm. [3] **6**. 149.)

**Ed. Schaer,** Zur Verständigung, Bemerkung gegen Binz über die Eigenschaften des *Hämoglobins* und deren Beeinflussung durch Alkaloide. (Ber. Chem. Ges. **8**. 140.)

**Howie,** *Verfälschungen der Rhabarber* (mit Gelbwurzel und europ. Rhabarber beim ostindischen). (Arch. Pharm. [3] **6**. 150.)

## 7. Analytische Chemie.

**C. Lea,** Ueber die *Auffindung der Cyanwasserstoffsäure*. Wenn man eine Lösung eines reinen Eisenoxydulsalzes (Vf. hat das schwefels. Eisenoxydulammoniak benutzt) mit einer Lösung von salpeters. Uran mischt, so hat man eine Flüssigkeit, welche mit einem löslichen Cyanide einen purpurrothen oder bei sehr grosser Verdünnung mit letzterem einen graurothen Niederschlag giebt. Diese Probe ist sehr empfindlich. Eine Cyankaliumlösung, welche nur $^1/_{8000}$ wasserfreie Cyanwasserstoffsäure enthielt, gab noch eine sehr bestimmte Reaction. Diese Empfindlichkeit wird von keiner anderen Probe erreicht. Die Uraneisenlösung darf nicht sauer, sondern muss ganz neutral und so verdünnt sein, dass sie beinahe farblos erscheint. 1 oder 2 Grain jedes Salzes reichen ungefähr für $^1/_2$ Unze Wasser aus. 2 oder 3 Tropfen von dieser gemischten Lösung werden dann in eine reine weisse Porcellanschale gebracht und 1 oder 2 Tropfen von der zu prüfenden Flüssigkeit so hinzugefügt, dass sich die verschiedenen Lösungen oben berühren, wo man dann die Reaction an dem Berührungspunkte sehr deutlich eintreten sieht. Anstatt des salpeters. Urans kann man auch salpeters. Kobaltoxydul anwenden, welches eine ebenso empfindliche Reaction giebt. Doch ist die Färbung des Kobaltsalzes hier hinderlich. (Sill. Americ. J. [3] **9**. 121.)

**A. Ditte,** *Bestimmung der Borsäure*. Wenn die Borsäure entweder allein oder nur mit Alkalien verbunden in einer Lösung vorhanden ist, so fällt man (nach Neutralisation etwaiger freien Säuren vermittels Ammoniak) durch reines Chlorcalcium, wodurch ein gelatinöser Niederschlag entsteht. Man dampft das Ganze in einem Platintiegel vorsichtig zur Trockne, setzt ein Gemisch von äquivalenten Mengen Chlorkalium und Chlornatrium hinzu, bedeckt den Tiegel mit einem Deckel und erhitzt langsam bis zum Schmelzen der Masse. Das bors. Calcium löst sich allmälig in den geschmolzenen Chloriden, und wenn man dafür sorgt, dass der Boden des Tiegels beträchtlich heisser ist als die Seitenwände desselben, so scheidet sich nach und nach das Borat am obersten Rande der Schmelze in

Krystallen aus und wächst zuletzt zu einem festen Ringe zusammen, welcher den grössten Theil des bors. Calciums enthält. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit heissem Wasser, um die Chloride zu lösen, sammelt die Krystalle auf einem Filter, wäscht gehörig aus, glüht und wägt. Das krystallinische Salz entspricht genau der Formel $BoO_3$,CaO Vf. giebt ausführlich die Vorsichtsmaassregeln an, die man anzuwenden hat, damit die Bestimmungen genau werden, und liefert Belege für die Brauchbarkeit der Methode. In einer folgenden Mittheilung wird er die Anwendung dieses Verfahrens auf Substanzen besprechen, die in Wasser unlöslich sind. (C. r. **80**. 490.)

**O. Maschke,** Zur Erkennung des *Molybdäns*. Vf. giebt eine Ergänzung zu seinem früheren Berichte über denselben Gegenstand (C.-Bl. 1874. 198), wodurch er namentlich bezweckt, die Behauptung, dass seine Reaction zur Unterscheidung des Molybdäns vom Wolfram nicht dienen könne, zu widerlegen. Das Verfahren ist so scharf unterscheidend, dass man sogar kleine Beimengungen Molybdänsäure in der Wolframsäure entdecken kann. Der Grund liegt auf der Hand; es ist die Unlöslichkeit der Wolframsäure u. des Wolframoxydes in Schwefelsäure. Vanadin-, Titan-, Tantal-, Niobsäure, die unter gewissen anderen Verhältnissen ebenfalls blaue Oxyde geben, zeigen bei der Behandlung mit erhitzter conc. Schwefelsäure nicht das Geringste, was zu einer Verwechselung mit Molybdänsäure führen könnte, u. Vf. kann hinzufügen, dass ausser Mo und seiner Verbindungen ihm bis jetzt kein Körper bekannt ist, der entweder direct oder nach vorhergegangener Oxydation die höchst charakteristische und selbst bei sehr kleinen Mengen von Mo noch deutlich und schön auftretende Blaufärbung der Schwefelsäure liefert. Die Gegenwart von Phosphorsäure und fast allen Metalloxyden beeinträchtigt diese Reaction nicht. Sie tritt bei Eisenoxyd, Kupferoxyd, Kobaltoxyd mit derselben Bestimmtheit auf, wie bei Natron, Kalk und Baryt, doch hat man zur Entwickelung der blauen Farbe bei den erstgenannten Oxyden längere Zeit zu hauchen, oder die Probe einige Minuten in feuchter Atmosphäre liegen zu lassen, wahrscheinlich — weil ein Theil der Feuchtigkeit von den gebildeten schwefelsauren Salzen zuvörderst als Krystallwasser beansprucht wird. Antimonsäure, sowie grössere Mengen von Zinnoxyd unterdrücken dagegen das Erscheinen der blauen Farbe vollständig. Verreibt man aber dergleichen Gemenge mit einigen Tropfen officineller Phosphorsäure zu einem dünnen Brei, bringt eine kleine Quantität davon auf das muldenförmige Platinblech und verdampft zur vollständigen Trockne, so kann man nach Zusatz von conc. Schwefelsäure etc. mit Sicherheit die Blaufärbung hervorrufen. Bei sehr geringen Beimengungen von Molybdänsäure zu Zinkoxyd oder Antimonsäure muss man jedoch durch Anheizen verschiedener Stellen des Platinbleches die Schwefelsäure wiederholt über die Substanz hinüberführen, dann bis auf ein Minimum abrauchen und nach vollständigem Erkalten und öfters wiederholtem vorsichtigen Anhauchen das Platinblech aufmerksam mit einer Loupe absuchen.

Was schliesslich die Erklärung der Molybdänreaction anbetrifft, so lässt sich durch nachfolgende Versuche mit Sicherheit nachweisen, dass nicht $MoO_3$, wie Vf. früher annahm, die Blaufärbung der Schwefelsäure veranlasst, sondern ein Oxyd, das einer gewissen Verbindung von Molybdänsäure mit Molybdändioxyd entspricht — Verbindungen, die in manchen Lehrbüchern schon als blaue Molybdänoxyde bezeichnet werden. 1. Löst man $MoO_3$ entweder in der Kälte oder bei geringer Erwärmung in conc. Schwefelsäure, so bildet sich eine mehr oder weniger gelbliche Flüssigkeit, die durch Anziehung von Wasser keine weitere Färbung erleidet. 2. $MoO_3$, wie es durch Glühen von molybdänsaurem Natron mit Salmiak erhalten wird, giebt durch anhaltendes Reiben mit etwas kalter conc. Schwefelsäure, wie es scheint, gar keine Lösung; die Flüssigkeit sieht durch suspendirtes Pulver schwarz aus und zeigt auch nach längerem Stehen an der Luft nicht die geringste Bläuung. (Molybdänbioxydhydrat löst sich in Schwefelsäure in röthlich brauner Farbe. Die Lösung verändert die Farbe an der Luft nicht.) 3. Setzt man aber zu jenem $MoO_3$ etwas $MoO_3$, oder besser molybdänsaures Natron, da die käufliche Molybdänsäure häufig salpetersäurehaltig ist, und zerreibt dieses Gemenge mit einer kleinen Menge kalter conc. Schwefelsäure, so erhält die schwarze Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit einen bläulichen Schein, bis endlich nach ruhigem Stehen u. Zutritt feuchter Luft eine intensiv indigblaue Flüssigkeit sich über einem schwarzen Absatze (den Vf. für $Mo_2O_3$ hält) befindet. 4. Erhitzt man diese tiefblau gefärbte Säure in einem Reagenzglase zum Kochen, so verändert sie die Farbe nicht, so lange das in dem oberen Theile des Glases condensirte Wasser zurückfliesst, so lange also kein sonderlicher Wasserverlust stattfindet. Wird dagegen ein Tropfen der blauen Säure auf Platinblech erhitzt, so tritt sofort Entfärbung ein, die aber beim Erkalten und Anhauchen schnell wieder in Bläuung sich umwendet. Mit vielem Wasser zusammengebracht, entfärbt sich die tiefblau gefärbte Säure augenblicklich.

Man sieht also, dass nicht durch $MoO_3$, wohl aber durch ein Gemenge von $MoO_3$ u. $MoO_2$ in Berührung mit kalter conc. Schwefelsäure eine Flüssigkeit erhalten werden kann, die genau dasselbe Verhalten zeigt, wie die, welche sich bei der Molybdänreaction auf Platinblech erzeugt; im letzteren Falle — bei Berührung mit erhitzter conc. Schwefelsäure — bewerkstelligen natürlich die Substanzen selbst die Bildung des blauen Molybdänoxydes durch Sauerstoff-Aufnahme oder Abgabe. (Arch. Pharm. [3] **6**. 125.)

**Alb. Adamkiewicz,** Eine neue *Reaction für Albuminate und Peptone.* Die folgende Reaction umfasst die ganze Gruppe der Eiweisskörper und beschränkt sich gleichzeitig auf dieselben in einer Weise, die sie unter den bekannten Proben zum sichersten Kriterium für die albuminöse Natur der Stoffe macht. Die grosse Schärfe und Feinheit, die sie gleichzeitig auszeichnen, sichern ihr auch in dieser Beziehung einen gewissen Vorzug. Jedes Albuminat nimmt, nachdem es in einem Ueberschusse von Eisessig gelöst worden ist, beim Hinzufügen conc. Schwefelsäure sehr schöne, violette Farbe und schwache Fluorescenz an und zeigt bei geeigneter Concentration im Spectrum eine Absorption, die wie diejenige des Harnfarbstoffes (Urobilin) u. des rothen Oxydationsproductes des Gallenpigmentes (Choletelin) zwischen den Frauenhofer'schen Linien C u. F liegt. Den Albuminaten nicht zugehörige Körper zeigen diese Reaction nicht. Dagegen schliessen sich die Peptone den Albuminaten vollkommen an. (Ber. Chem. Ges. **8.** 161.)

## 8. Technische Chemie.

**G. Lunge,** Ueber die neuesten Fortschritte in der *Soda- u. Chlorkalkindustrie* in England. (Pol. J. **215.** 140.)

**M. Hock,** Die *Hellätzung des Glases mit Fluorwasserstoffsäure* u. ihre praktische Anwendung in der Glasindustrie. (Pol. J. **215.** 129.)

**C. Bischof,** Ueber die *Plasticität u. Schwindung der Thone.* (Pol. J. **215.** 136.)

**H. Hartmann,** *Reiseskizzen* aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika. (B.- und Hüttenm. Z. **34.** 71.)

**J. H. Langer,** Ueber Verbesserungen bei *Gasfeuerungen:* 1. C. Wittenström's Gasgenerator. 2. R. L. Björklund's Gasgenerator mit Condensations- und Verdampfungsvorrichtung für theerhaltige Wasser. (Oesterr. Ztschr. **23.** 75.)

**R. Hasenclever,** Ueber *Zinkverluste beim Rösten der Blende.* (B.- u. Hüttenm. Z. **34.** 69.)

**G. Witz,** Ueber das Verhalten von *Anilinschwarz zu Uebermangansäure.* Die industrielle Gesellschaft in Rouen hat sich durch eine Reihe von Sitzungen mit der bekannten grünen Färbung beschäftigt, welche auf fertigem Anilinschwarz durch Einwirkung von Säuren hervorgerufen wird, ohne jedoch zu einem positiven Resultate zu gelangen. Bei dieser Veranlassung wurde das Anilinschwarz der Einwirkung verschiedener Agentien unterworfen und hat dabei Witz namentlich eine Reaction gefunden und näher beleuchtet, welche, wenn sie auch nicht berufen scheint, eine besondere Rolle in der Praxis zu spielen, doch als interessanter Beitrag zur Kenntniss der Natur des Anilinschwarz verzeichnet zu werden verdient. Taucht man einen Baumwollfleck, auf welchem fertiges Anilinschwarz fixirt ist, in verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,0614 und setzt derselben gleichzeitig etwas kalt gesättigte Lösung von übermangans. Kali zu, so färbt sich das Schwarz zuerst grün, die grüne Färbung wird jedoch bald durch einen braunen Niederschlag von Manganoxyd verdeckt, und wenn man jetzt den Fleck durch eine saure Flüssigkeit nimmt, am vortheilhaftesten durch eine Oxalsäurelösung, so verschwindet das Schwarz, der Fleck wird vollkommen weiss. ohne dass dabei, wie bei der bekannten Entfärbung des Anilinschwarz durch Chlor, der Stoff wesentlich leidet. Man kann die Reaction auch derart vornehmen, dass man abwechselungsweise mit der Lösung von übermangans. Kali und einer Oxalsäurelösung oder auch mit krystallisirter Oxalsäure operirt, um die schwarze Farbe gänzlich oder nur stellenweise zu entfernen, und ist damit ein Mittel an die Hand gegeben, um theilweise oder ganz verunglückte anilinschwarze Waare zu retten, indem man die fehlerhaften Stellen oder die ganzen Stücke weiss macht. (Bull. de Rouen 1874. 100; Pol. J. **215.** 164.)

# Ueber die Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs und des Leins*,

von

Jos. Boehm.

Beim Studium der Wirkung des Kerasinlichtes auf *Spirogyra orthospira* Nav. kam Famintzin zu einem sehr überraschenden Resultate, welches der genannte Forscher mit folgenden Worten beschreibt: „Wenn man Spirogyra-Zellen, die im Dunkeln ihren ganzen Stärkevorrath eingebüsst haben, wieder ans Licht bringt, so erzeugt sich in den Chlorophyllbändern binnen kurzer Zeit auf's Neue Stärke. Es genügt, die Spirogyrafäden eine halbe Stunde lang zu beleuchten, um in den Zellen Stärke zu erzeugen. Binnen 24 Stunden waren die Chlorophyllbänder mit Stärke ganz gefüllt. Die Erzeugung von Stärkemehl geht nur unter dem vollen Lampenlichte und im gelben vor sich; unter dem blauen dagegen wird nicht nur keine Stärke gebildet, sondern die schon vorhandene wird wie im Dunkeln aufgelöst." (Mel. biol. 5. 528. 1865—1866 und Pringsh. Jahrb. für wissensch. Bot. 6. 31. 1867.) Kraus (Pringsh. Jahrb. 7. 511) bemerkt zu diesem Citate in seiner Abhandlung über den Einfluss des Lichtes und der Wärme auf die Stärke-Erzeugung: „Diese Thatsachen sind so merkwürdig und zum Theil so unerwartet, dass sie zu einer neuen und allseitigen Aufnahme der Versuche lebhaft auffordern."

Kraus machte seine Beobachtungen bei *Spirogyra*, *Funaria hygrometica*, *Elodea canadensis*, *Lepidium sativum* (Keimblätter) und *Betula alba*. Die Chlorophyllkörner von Spirogyra, Funaria und Elodea wurden durch Abschluss der Pflanzen vom Lichte entstärkt. Da hierdurch aber das Chlorophyll sichtliche Veränderungen erleidet, und man voraussetzen muss, dass unter solchen Umständen auch die Function desselben allmälig leide, so hat Kraus versucht „auf einem anderen Wege möglichst normales stärkefreies Chlorophyll zu erhalten. Wenn man Samen oder die Winterknospen unserer Bäume in einem sehr mässigen Lichte, (nach Sachs) an der hinteren Wand eines Zimmers, sich entwickeln lässt, so geschieht diese Entwickelung Anfangs ganz normal, die jungen Blättchen wachsen und werden sattgrün, bleiben aber später unbeweglich auf einer gewissen Entwickelungsstufe stehen und gehen bei längerem Verweilen an Ort und Stelle zu Grunde. Solche Blättchen enthalten schöne normale Chlorophyllkörner, aber nie die leiseste Spur von Amylum in denselben. Nimmt man diese gleich nach ihrer Entfaltung zum Versuche, so hat man ein normales, nicht im mindesten verändertes Chlorophyll. Auf diese Weise habe ich (Kraus) Cotyledonen von der Kresse und junge Laubblätter der Birke durchaus stärkefrei und lebenskräftig gezogen, in den Resultaten jedoch keinen wesentlichen Unterschied dem auf die erste Art hergestellten Materiale gegenüber gefunden." (A. a. O. 513.)

Kraus beschreibt seine diesbezüglichen Versuche mit *Lepidium sativum* in folgender Weise:

„Es wurden drei gleiche Töpfe mit Kresse besät und an der hinteren Wand eines geheizten Zimmers aufgestellt, wo die Samen nach 6 Tagen keimten, grüne Cotyledonen und lange hypocotyle Glieder machten. Nach 6 weiteren Tagen waren die Cotyledonen um nichts gewachsen, enthielten auch keine Spur Stärke** und nur Spuren von Oel.

„Die Töpfe wurden jetzt in drei verschiedene Zimmer vertheilt, welche die unten angeführte Temperatur besassen, unmittelbar an ein Nordfenster derselben gestellt und zu verschiedenen Zeiten untersucht. Sie ergaben:

---

*Vgl. die vorläufige Notiz C.-Bl. 1874. 312.

**Stärke fand sich nur in den Spaltöffnungszellen und in der Stärkescheide des Blattstieles (sonst nicht).

| Nach Stunden | Bei 12,8—13,7° | Bei 5,9—6,5° | Bei 0,3—0,4° |
|---|---|---|---|
| 2 | Die ersten Stärkekörner in dem Chlorophyll des Randparenchyms | Keine Stärke | Keine Stärke |
| 3 | In der ganzen Spitze des Blattes, dem Rande des Blattes u. Blattstieles Stärke | Am Rande der Blättchen die ersten Spuren | „ |
| 5 | In der ganzen oberen Hälfte des Blattes Stärke | Spitze u. ein breiter Rand des Blattes stärkeerfüllt | „ |
| 13 | Die ganzen Blätter stärkehaltig | Rand reichlich, d. Fläche spärlich | „ |

„Die Pflanzen im Raume von 0,3—0,5° verweilten daselbst noch 6 Tage, und es stieg während dieser Zeit die Temperatur auf 1°, ohne dass sie eine Spur Stärke erzeugt hätten; in ein Zimmer von 13° gebracht, bildeten sie binnen $1^1/_2$ Stunde am Nordfenster an Rand und Spitze sehr schöne Stärkekörnchen."

Ein fernerer Versuch ergab:

| Nach Stunden | Bei 4,0—5,0° | Bei 2,5—3,1° |
|---|---|---|
| 3 | Stärke in Rand und Spitze des Blattes | Sehr wenig Stärke in Rand u. Spitze |
| $6^1/_2$ | Das ganze Blatt enthält Stärke | Die Ränder enthalten reichlich Stärke |

Weiter sagt Kraus:

„So merkwürdig schon an sich diese Resultate sind, so würden dieselben von der allerhöchsten Bedeutung sein, wenn man die im Chlorophyll auftretenden Stärkekörner nicht für Abkömmlinge irgend eines im Blatte oder sonst bereits vorhandenen organischen Körpers, etwa eines flüssigen Kohlenhydrates, sondern für an Ort und Stelle durch das Zusammentreten anorganischer Substanzen erzeugtes Assimilationsproduct halten dürfte.

„Meine Versuche sind mehrfach in der Weise angestellt, dass eine andere Ansicht als die letztere ausgeschlossen erscheint. Ich habe mich bei sämmtlichem Materiale vor dem Versuche durch die Trommer'sche Probe von der Abwesenheit des Zuckers in den chlorophyllhaltigen Theilen überzeugt, so dass von der Umbildung eines im Blatte befindlichen Zuckers nicht die Rede sein kann. Bei Lepidium habe ich grosse Stärkekörner in einigen Stunden in jedem Chlorophyllkorne von Pflanzen auftreten gesehen, in denen nur Spuren von Oel, geschweige Stärke oder Zucker vorhanden waren.

„Der directe Beweis aber für diese im Chlorophyll auftretende Stärke als Assimilationsproduct wird durch Gewichtsversuche gebracht: wenn sich nachweisen lässt, dass, während im Chlorophyll Stärke auftritt, die betreffenden Theile an Trockensubstanz beträchtlich zunehmen.

„Ich habe zu diesem Behufe Samen von Kressen und Lein in reinem Quarzsande (der vorher in Salzsäure gekocht und dann in destillirtem Wasser gewaschen worden war) an der Hinterwand eines Zimmers wachsen lassen, wo nach den früheren Versuchen keine Spur Stärke gebildet wird, das Chlorophyll aber schön ergrünt. Die Pflänzchen wurden mit reinem Wasser begossen, nahmen nie an Gewicht zu und gingen stets nach einer Woche ein.

„Von solchen wurden mehrere Tage nach der Keimung gewöhnlich 30 Cotyle-

donenpaare sammt ihren Stielen frisch gewogen, bei 100° bis zu nicht weiterer Gewichtsabnahme im Luftbade getrocknet und das Durchschnittsgewicht bestimmt. Ein weiterer Topf wurde, nachdem die vollständige Abwesenheit von Stärke constatirt war, in's Sonnen- oder diffuse Tageslicht gesetzt und die Zeit wahrgenommen, wo das Blatt reichlich in der ganzen Fläche Stärkemehl gebildet hatte. Am Sonnenlichte geschah dies nach 3, im diffusen Lichte nach 6, 8—12 Stunden; die Cotylen färbten sich dann blauschwarz mit Jod.

„Jetzt wurde die gleiche Anzahl Cotyledonen frisch und trocken gewogen. Es ergab sich stets eine absolute und Trockengewichtszunahme um viele Procente."

Es wurden im Ganzen sieben solcher Versuchsreihen, eine mit Lein- und sechs mit Kressepflänzchen gemacht, welche aus in Quarzsand gesäten Samen gezogen wurden. Die Samen keimten bei einer mittleren Temperatur von 18° binnen 2 Tagen. Die Pflänzchen befanden sich nach weiteren 2 Tagen, an der Hinterwand des Zimmers, noch in der halb geknickten Knospenlage, aber vollständig ergrünt. Sie enthielten nach Kraus' Angabe keine Spur von Stärke. Bei einem dieser Versuche mit 30 Cotyledonenpaaren der Kresse hatte eine absolute Trockengewichtszunahme von 4,5 Milligrm. (21,5 p. c.) stattgefunden.

Kraus bemerkt gegen den Schluss seiner Abhandlung:

„Die in so überaus kurzer Zeit gebildete Stärke des Chlorophylls ist demnach ohne Zweifel ein Assimilationsproduct desselben. Vielleicht sind nun meine Leser ebenso erstaunt, als ich es gewesen bin." (A. a. O. 520.)

In meiner Abhandlung über die Respiration von Landpflanzen (Wien. Sitzungsber. 1873; C.-Bl. 1873. 388) fand ich mich veranlasst, die von Famintzin gemachte und von Kraus bestätigte und erweiterte Entdeckung zu berühren. Es geschah dies mit folgenden Worten:

„Famintzin hat beobachtet, dass in einer entstärkten *Spirogyra orthospira* bei Lampenbeleuchtung schon nach 30 Minuten Amylumbildung erfolgte. Ueber die Amylumbildung in Pflanzen mit stärkefreiem Chlorophyll hat auch Kraus sehr interessante Beobachtungen gemacht. Kr. fand nämlich, dass solche Pflanzen in einem durch eine Lösung von doppeltchroms. Kali hindurchgegangenen Lichte ebenso rasch und energisch Stärke erzeugen, wie im vollen Tageslichte, dass aber auch weder bei einer Temperatur von nur 3° C., noch unter Einwirkung von Licht, welches durch eine Kupferlösung des gelben und rothen Antheiles entkleidet wurde, die Stärkebildung unterbleibt. Bezüglich der Schnelligkeit der Amylumbildung in stärkeleeren grünen Pflanzen giebt Kraus an, dass bei Spirogyra spec. dies im directen Sonnenlichte schon nach 5 Minuten geschehe.

„Wenn man überlegt, wie wenig Kohlensäure von einem Chlorophyllkorne einer gesunden Pflanze während 5 Minuten oder durch $1^1/_2$ Stunde selbst unter den günstigsten Umständen zerlegt wird, dass schon bei einer Temperatur von 10° C. die Sauerstoffbildung durch insolirte *Juglans*-Blätter eine sehr träge ist, dass ferner dem durch eine hinreichend conc. Kupferlösung hindurchgegangenen Lichte jedenfalls nur eine sehr geringe Kohlensäure zersetzende Kraft zukommt, dass endlich das Kohlensäurequantum, welches nothwendig ist, um den Kohlenstoff für die unter den angeführten Umständen in so kurzer Zeit gebildete Stärke zu liefern, doch wohl wenigstens ein relativ* bedeutendes genannt werden muss, so kann man sich ungeachtet der weiteren Versuche von Kraus über die Zunahme des Trockengewichtes der Cotylen während des Versuches schwer des Zweifels entschlagen, dass in den von F. und Kraus beobachteten Fällen die sichtbar gewordene Stärke von der Kohlensäure stamme, welche erst soeben von dem früher stärkeleeren Chlorophyll zerlegt wurde.

---

* Bei den Beobachtungen von F. und Kraus befanden sich die Versuchsobjecte in ihren natürlichen Medien (in atmosphärischer Luft oder gewöhnlichem Wasser).

„In Anbetracht der angeführten, auf unseren factischen Kenntnissen über die Zerlegung der Kohlensäure fussenden Bedenken berechtigen die unerwarteten Versuchsresultate von Famintzin und Kraus, wie ich glauben möchte, vorläufig zu dem Schlusse, dass in den stärkeleeren Zellen, und zwar in deren Inhalte oder Wandung eine organische Substanz vorhanden sei, welche bei dem Stoffwechsel während des Lichtabschlusses oder Lichtmangels ihrer unvollständigen Assimilation wegen nicht weiter verwerthet werden konnte. Um die Form von Amylum anzunehmen, oder als Baustoff dienen zu können, müsste dieser hypothetische Körper noch weitere Metamorphosen erleiden, welche aber nur unter Einwirkung des Lichtes vor sich gehen könnten. Die hierzu unentbehrliche Wärme und Intensität und Qualität des Lichtes würde jedoch mit der zur Zerlegung der Kohlensäure erforderlichen nicht nothwendig zusammenfallen. Mit diesen Bemerkungen will ich jedoch durchaus nicht sagen, dass die Folgerungen von Kraus, zu denen sich dieser Forscher selbst nur mit Widerstreben durch schwer wiegende Gründe bestimmen liess, unbedingt unzulässig seien. Ich meine nur, dass, um deren Richtigkeit über alle Zweifel festzustellen, noch weitere Versuche über die thatsächliche Assimilation von Kohlensäure bei unverzüglicher Stärkebildung in amylumfreien Chlorophyllkörnern nothwendig sind. Schon im vorigen Jahre hatte ich mir diese Aufgabe auf mein Ferienprogramm gesetzt, kam aber nicht dazu, es auszuführen."

In Nr. 24 der Regensburger Flora vom 12. August 1873 (p. 378—384) veröffentlichte Godlewski eine vorläufige Mittheilung über die „Abhängigkeit der Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern von dem Kohlensäuregehalte der Luft."

Godlewski macht seine Versuche mit Keimpflanzen von *Raphanus sativus*. Die aufgeweichten Samen wurden in gewöhnlicher Gartenerde am Fenster keimen gelassen. Die etwa acht Tage alten Pflänzchen wurden dann entstärkt (was nach G's. Angabe bei der hohen Sommertemperatur schon nach 24stündigem Verweilen derselben im Dunkeln der Fall war) und mit denselben die beabsichtigten Versuche gemacht. Vordem wurden aber einige Blattstücke von jedem Topfe abgenommen und auf ihren Stärkegehalt geprüft.

Godlewski kam zu folgenden Resultaten:

1. Die entstärkten Chlorophyllkörner der Keimblätter von Raphanus füllen sich in achtprocent. kohlensäurehaltiger Atmosphäre auffallend schneller mit Amylum als in gewöhnlicher Luft.

2. In kohlensäurefreier Luft verschwindet die Stärke im Lichte ebenso wie in der Dunkelheit aus den Cotylen von Pflänzchen, welche in gewöhnlichem oder in ausgeglühtem und mit Nährstofflösungen gesättigtem Sande gezogen wurden. Wurden dann die Töpfchen frei ans Fenster gestellt, so bildete sich von Neuem Stärke. Es konnte der Versuch beliebig oft wiederholt werden. Die Ansammlung der Stärke in den Chlorophyllkörnern können wir nur deshalb beobachten, weil die Bildung der Stärke schneller erfolgt, als deren Auflösung. — Kraus bringt in der Botan. Ztg. vom 3. Oct. 1873. p. 639 die von Godlewski aufgestellten Sätze zum Abdrucke und begleitet sie mit folgender Bemerkung: „Damit erledigen sich doch wohl die Zweifel, die neulich von Boehm in einer Publication „Ueber die Respiration von Landpflanzen" geäussert worden sind, und in der seltsamer Weise Ref. imputirt wird, die Stärke im Chlorophyllkorne nur mit Widerstreben als ein Assimilationsproduct erkannt zu haben." *

Um über meine in obiger, wie ich wohl glauben dürfte, für Niemand verletzenden Weise ausgesprochenen Zweifel in's Klare zu kommen, habe ich im verflossenen

---

* Der erste von Godlewski aufgestellte Satz lautet: „Ohne Kohlensäurezutritt ist keine Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern möglich, was ja auch aus der von Sachs begründeten Anschauungsweise für die Rolle der Stärke in den Chlorophyllkörnern mit Nothwendigkeit folgt".

Jahre eine Anzahl von Versuchen gemacht, bei denen ich jedoch unter einander sich sehr widersprechende Resultate erhielt, welche meine Bedenken gegen die von KRAUS vertretene Ansicht nur bestärkten, mich aber doch andererseits nicht in die Lage versetzten, den verwickelt erschienenen Sachverhalt aufzuklären. Die Abhandlung von GODLEWSKI veranlasste mich, meine Absicht, während des Wintercurses zwei bereits fertige Arbeiten * druckfertig zu machen, vorläufig aufzugeben, und meine mir karg genug zugemessenen freien Stunden nur dem Studium obiger, für die Physiologie der Ernährung so wichtig gewordenen Frage zuzuwenden. Ich hatte dabei nur die eigene Belehrung im Auge, indem ich mich der Hoffnung hingab, meine Bedenken gegen die herrschende Ansicht unbegründet zu finden. Es war dies leider nicht der Fall. Ich sage leider, da ich aus Erfahrung weiss, wie gefährlich es für einen werden kann, mit seinen deutschen Fachcollegen in wissenschaftlichen Conflict zu kommen. Und ein solcher Conflict ist bei irgend einer Meinungsverschiedenheit, selbst bei der behutsamsten Form im Ausdrucke, wie aus dem Obigen erhellt, nicht zu vermeiden.

Von allen Pflanzen, an denen bisher Untersuchungen über rapide Stärkebildung in stärkefreien Chlorophyllkörnern gemacht wurden, eignen sich zu eingehenden diesbezüglichen Untersuchungen wohl am besten Keimpflanzen der Kresse, des Rettigs und des Leins, und zwar deshalb, weil man sich dieselben jederzeit und leicht nach Bedarf cultiviren kann.

Bis incl. Juni vor. Jahres habe ich meine Versuche mit Keimpflänzchen der Kresse gemacht, welche ich an der hinteren Wand meines nach Norden im Hofraume des Akademiegebäudes gelegenen Arbeitszimmers in kleinen Töpfchen gezogen hatte. Ich verfuhr dabei ganz so, wie KRAUS und GODLEWSKI: vor jedem speciellen Versuche wurde das eine oder andere Blättchen auf seinen Stärkegehalt geprüft. Die Resultate, welche ich erhielt, stimmten wohl häufig mit denen der genannten Forscher überein, widersprachen denselben aber ebenso oft. Die Ursache hierfür lag, wie mich oft und oft wiederholte Versuche lehrten, in der Schwierigkeit, die Versuchspflänzchen bei geeigneter Beleuchtung so zu cultiviren, dass die Keimblätter wohl schön grün, deren Chlorophyllkörner aber doch sicher stärkefrei waren. Ebenso wenig wollte es mir gelingen, die bereits amylumhaltigen Keimblätter zu entstärken. Nicht selten gelang dies ganz leicht, öfters aber erst nach mehrtägigem Verweilen der Pflänzchen unter einem Topfe; dann aber blieben dieselben auch nach andauernder Insolation oft stärkeleer, und die Pflänzchen gingen dann, obwohl sie vorerst noch ein ganz gesundes Aussehen hatten, nicht selten endlich zu Grunde.

Diese Ergebnisse überzeugten mich, dass man mit der angewendeten Methode zu keinem entscheidenden Resultate gelangen kann. Da ich bei meinen Culturen u. bei der Prüfung derselben auf Stärke immer in derselben Weise verfuhr, so konnten die sich ergebenen Widersprüche offenbar nur in der verschiedenen Beschaffenheit der untersuchten Individuen begründet sein. Diese Voraussetzung wurde auch durch den Versuch vollkommen bestätigt. Von 143 Kresspflanzen, welche ich vom 2. bis 9. Novbr. am oben bezeichneten Orte in Gartenerde gezogen hatte, färbten sich die Keimblätter von 82 Individuen, d. i. 57 p. c., mit Jod in verschiedenem Grade braun bis schwarz, während die übrigen nur sehr blassviolet tingirt oder ganz farblos erschienen. Es ist klar, dass man bei so verschiedenem Verhalten ganz gleichartig erscheinender Untersuchungsobjecte nach der bisher geübten Methode zu ganz irrigen Schlüssen geführt werden kann.

Die Ursache, warum die Cotylen der unter völlig gleichen Verhältnissen gezogenen Kressepflänzchen entweder mit Amylum überfüllt oder davon ganz frei sind,

---

* Die eine dieser Arbeiten hat die Zusammensetzung der Luft in den Holzpflanzen, die andere eine eigenthümliche Gährung, bei welcher Wasserstoffgas absorbirt wird, zum Gegenstande.

ist offenbar zunächst durch die Quelle dieser Stärke bedingt. Letztere ist entweder, der von KRAUS und GODLEWSKI vertretenen Ansicht entsprechend, ein unmittelbares Product der von den grünen Keimblättern assimilirten Kohlensäure, oder sie ist, wie ich vermuthete, ein Umwandlungsproduct von in den Cotylen bereits vorhandener Reservenahrung. Um dies zu ermitteln, habe ich eine grosse Reihe von Versuchen gemacht, deren Resultate am Ende dieser Abhandlung in übersichtlicher Form tabellarisch zusammengestellt sind. Die Schlüsse aus diesen Resultaten ergeben sich bei etwas sorgfältiger Durchsicht der Tabellen von selbst, so dass ich mich, ohne besorgen zu müssen, unklar zu werden, im Folgenden kurz fassen kann.

(Forts. folgt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber Kobalt-Bromür und -Jodür**, von W. N. HARTLEY. Vf. beschreibt Salze von folgender Zusammensetzung: $CoBr_2$, amorph, lebhaft grün; $CoBr_2,2H_2O$, krystallinisch, blau-violet; $CoBr_2,6H_2O$, schön krystallisirt, violet-roth; $CoJ_2$, amorph, schwarz, glänzend; $CoJ_2.2H_2O$, krystallinisch, tief moosgrün; $CoJ_2,6H_2O$, wohlgeformte hexagonale Krystalle von bräunlich-rother Farbe. Die wasserhaltigen Salze entstehen durch Auflösen von metallischem Kobalt in einer Mischung von Wasser mit Brom resp. Jod und Eindampfen der Lösung. (Chem. N. **29**. 161: Ber. Chem. Ges. **7**. 739; J. Chem. Soc. [2] **12**. 501.)

## Technische Notizen.

**Das Bastie'sche Glas.** Die Zerbrechlichkeit des gewöhnlichen Glases rührt von der geringen Cohäsion seiner Moleküle her; wenn man diese also näher aneinander bringt und damit die Masse compacter macht, so muss dann auch die Dauerhaftigkeit des Materials erhöht werden. BASTIE fand, dass dies durch Zusammenpressen nicht geschehe, selbst wenn man das Glas im flüssigen oder weichen Zustande presse, er verfiel deshalb auf den Gedanken, das beim Tempern des Stahles angewandte Verfahren auf das Glas überzutragen. BASTIE's Glas hat eine gewisse Aehnlichkeit in der Zusammensetzung mit den sogen. Glasthränen (Prince Ruppert's Drops) und den Bologneser Fläschchen, denn wenn es zerbricht, so wird es wie diese in lauter kleine Krystalle zertheilt. BASTIE verfährt nun umgekehrt wie bei der Herstellung jener. — Gläser, die der Hitze widerstehen sollen, werden jetzt schon durch langsames Abkühlen hergestellt; es wird dadurch den Molekülen Zeit gelassen, sich besser zu lagern und damit widerstandsfähiger zu werden, was bei raschem Abkühlen nicht der Fall ist. Um nun das Tempern demgemäss in der geeignetsten Weise zu bewirken, wählte BASTIE Substanzen, die sich weit über den Siedepunkt des Wassers erhitzen lassen, wie Oele, Fette, Harze und bituminöse Stoffe; ob auch Metalle, wenn sie nicht chemisch auf das Glas einwirken, verwendbar sind, müsste erst die Erfahrung lehren. Die Erfindung BASTIE's lässt sich somit als ein Härten bezeichnen, wobei der Temperaturunterschied zwischen dem erhitzten Glas u. dem Ablöschmittel weit geringer ist, als beim Härten des Stahls. BASTIE giebt die Temperatur seines Bades nicht an, sagt aber, es müsse sehr heiss sein, und behauptet zugleich, dass, je grösser die Temperatur des Bades, desto mehr die Moleküle sich einander nähern. Der Erfinder hat verschiedene Oefen construirt, bei denen der Erhitzungsraum sich in unmittelbarer Verbindung mit dem Ablöschbade befindet, welches natürlich bedeckt sein muss. Wenn der Arbeiter findet, dass die Gegenstände die richtige Temperatur erreicht haben, so werden sie mittels eines eisernen Instrumentes auf einer schiefen Ebene in das Bad geschoben. In diesem ist übrigens eine Lage Sand oder ein ganz feines Drahtgitter, so dass die Objecte durch den Fall nicht Schaden nehmen. Bei Glasscheiben wird der Herd, auf dem diese liegen, durch eine einfache Vorrichtung soweit gehoben, dass derselbe sich mit der gegen das Bad neigenden schiefen Ebene in ein und derselben Linie befindet. Kleinere Gegenstände werden in Muffeln erhitzt, welche mit dem Bade ebenfalls in unmittelbarer Verbindung stehen; überhaupt scheinen die von BASTIE construirten Oefen von beinahe ebenso grosser Wichtigkeit, als das Verfahren selbst zu sein.

Soeben taucht die Nachricht auf, dass auch in Dresden ein Verfahren Hartglas zu fabriciren entdeckt worden sei und dass F. M. STAHL in Berlin ein Glas herstelle, welches an Härte u. Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel dem Bastie'schen vollständig gleichkomme. Der „Deutsche Reichs-Anzeiger" meldet, dass der Chef der Admiralität, Staatsminister v. STOSCH vor einigen Tagen

die Geschäftsräume der Actien-Gesellschaft zur Fabrication meteorologischer Instrumente, vormals F. G. Greiner jun und Geissler (Markgrafenstrasse 87) besuchte u. bei dieser Gelegenheit durch Stahl, den Director jener Gesellschaft, über die Erfindung Proben anstellen liess, die vollständig gelungen sein sollen. (Der Arbeitgeber 1875. 12009.)

A. Bauer in Wien hat ebenfalls mit diesem Glase Versuche angestellt und darüber im niederösterr. Gewerbeverein berichtet. Er bemerkte, dass die von ihm hergestellten Glasplatten ihrem äusseren Ansehen nach nicht wesentlich verschieden seien vom gewöhnlichen Glas; beim Aufwerfen haben sie einen eigenthümlichen Klang und man kann sie sehr oft zur Erde werfen, ohne dass sie zerbrechen; wenn sie aber zerbrechen, so zerbrechen sie nie so wie andere Glasplatten, sondern sie zerfallen in eine Menge kleiner Fragmente, die sehr scharfkantig sind; das ist ein grosser Uebelstand dieses Glases. Die Glasplatten vertragen ein Ritzen ganz gut, zerbrechen aber, eben so wie die in Frankreich hergestellten, bei starkem Aufschlagen. Die Platten hat Dr. Bauer in der Weise bereitet, dass er eine gewöhnliche Glasplatte so stark erhitzte, bis sie anfing, sich zu biegen, und sie dann in heisses geschmolzenes Paraffin von 200° C. tauchte. Es handelte sich eben hauptsächlich darum, die weichgewordene heisse Glasplatte abzukühlen, und zwar nicht stetig und langsam, wie dies gewöhnlich geschieht, sondern bis zu einem gewissen Grad rasch abzukühlen und dann die Abkühlung langsam fortzusetzen. Wenn die Abkühlung in dieser Weise vor sich gegangen ist, dann ist man nicht mehr im Stande, die so abgekühlte Glasplatte mit dem Diamant zu zerschneiden, und auch nach der gewöhnlichen Härtescala kann man leicht nachweisen, dass ihre Härte bedeutend grösser geworden ist. Mit der Härte hat auch die Dichte des Glases zugenommen und stieg dieselbe bei Bauer's Versuchen von 2,429 bis 2,438 des gewöhnlichen Glases auf 2,460 bis 2,468 des daraus bereiteten Hartglases. Es lässt sich — sagte Bauer — gewiss nicht leugnen, dass dieses Glas für viele Objecte zweckmässig sein wird, aber auch nicht, dass es zu vielen Objecten nicht verwendet werden kann, was namentlich durch den Uebelstand bedingt wird, dass dieses Glas, wenn es bricht, in ganz kleine Stücke zerfällt. Ueberdies dürfte die Methode der Darstellung dieses Glases bei der Ausführung im Grossen auf namhafte Schwierigkeiten stossen, insbesondere bei der Anwendung auf Hohlgläser und grosse Platten, bei welchen Objecten das gleichförmige und rasche Eintauchen in eine heisse Flüssigkeit nur schwer ausführbar ist.

Eine Erklärung für die Ursache des Härtens des Glases bei der früher erwähnten Art der Abkühlung zu geben, ist man wohl bisher nicht im Stande. Die Erscheinung erinnert unwillkürlich an die bekannten Bologneser Fläschchen und Glasthränen, aber auch das Zerfallen dieser beim Abbrechen der Spitze kann nicht genügend erklärt werden, zumal man nun weiss, dass diese Erscheinung nicht eintritt, wenn die Spitze abgeätzt, aber nicht abgekneipt wird. Die Erscheinung des Härtens erinnert uns jedoch auch daran, dass beim langsamen Abkühlen des Glases eine bis zu einem gewissen Grade gehende Entmischung eintritt, die offenbar nur durch ein rasches Abkühlen gehindert wird. Man hat in früherer Zeit geglaubt, das Glas sei eine vollständig gleichmässige und amorphe Substanz. Aber schon im Jahre 1852 hat Prof. Leydolt nachgewiesen, dass alle unsere Gläser, die scheinbar keine Spur von Krystallisation zeigen, aus einem Gemische bestehen, welches zum Theil krystallisirt ist, und er hat dies durch Aetzen nachgewiesen. Wenn man das Glas bis zum Schmelzen oder auch nur bis zum Weichwerden erhitzt und dann sehr langsam abkühlt, so geschieht es sehr leicht, dass das Glas sich entmischt und krystallinische Gruppen ausscheidet. Diesen Versuch hat ja schon im vorigen Jahrhundert Réaumur ausgeführt, in der Hoffnung, aus Glas Porzellan zu machen; man nannte das hieraus entstandene Product auch das Réaumur'sche Porzellan, und vor wenigen Jahren wurden von Siegwart u. A. (allerdings von anderen Gesichtspunkten geleitet) neuerdings Versuche gemacht, welche diese Veränderung zum Gegenstande hatten. Diese Versuche zeigten, dass die Entmischung sehr leicht eintritt, wenn das Glas langsam abkühlt, und dass die krystallinischen Theile hierbei zuweilen sichtbar werden, u. wenn dies geschieht, so nennt man das Glas „entglast". Aus diesen neueren Versuchen können wir schliessen, dass das Glas im geschmolzenen Zustande wohl eine ziemlich homogene Masse ist, welche eben erst beim Abkühlen mehr oder weniger entmischt wird. Wenn die Abkühlung bis zu einem gewissen Grade rasch erfolgt, so wird die Entmischung nicht so weit gehen und das Glas mehr homogen bleiben, und das mag der Grund sein einerseits für die Härte dieses Glases und anderseits für seine eigenthümliche Zerbrechbarkeit. (D. Ind.-Ztg. 1875. 77.)

**Pulver zur Versilberung messingener, kupferner und anderer Geräthe.** 3 Thle. Chlorsilber, 20 Thle. gereinigter, fein pulverisirter Weinstein und 15 Thle. eingeriebenes Kochsalz werden innig gemischt. Mit diesem Pulver wird der betr. metallische Gegenstand mit Hülfe eines wollenen nassen Lappens gut gerieben, dann mit Wasser abgewaschen und schliesslich mit Schlämmkreide trocken geputzt. (Pharm. Centralh. 16. 28.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 14. **Chemisches Central-Blatt.** 7. April 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs und des Leins, von Jos. Boehm. (Forts. folgt.) — Technische Notizen.

# Wochenbericht.

## 1. Allgemeines und Physikalisches.

**K. Puschl,** Ueber die *latente Wärme der Dämpfe.* Diese Untersuchung bildet eine Fortsetzung der vom Vf. früher (C.-Bl. 1875. 33) veröffentlichten: Ueber das Verhalten gesättigter Dämpfe. Es wird darin zunächst diejenige Beziehung zwischen der latenten Wärme u. der Spannung eines gesättigten Dampfes, welche nach der mechanischen Wärmetheorie als eine Consequenz des zweiten Hauptsatzes derselben erscheint, durch einen von diesem Satze unabhängigen kurzen Gedankengang abgeleitet. Mit Hülfe dieser Formel werden dann aus dem vom Vf. aufgestellten Satze, wonach die von der Wärme bei der Ausdehnung und Verdampfung einer Flüssigkeit gethane Gesammtarbeit eine unveränderliche Grösse ist, weitere Folgerungen gezogen und mit den Resultaten der Versuche Regnault's vollkommen übereinstimmend gefunden. (Wien. Akad.-Ber. 1875. 31.)

**J. Moutier,** Ueber die Grundgesetze der *elektrodynamischen Wirkungen.* (Ann. Chim. Phys. [5] 4. 267.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**Clerk Maxwell,** Ueber die *dynamische Evidenz der molecularen Structur des Stoffes.* (Chem. N. 31. 97; Ber. Chem. Ges. 8. 266.)

**Berthelot,** Ueber einige *Probleme der molecularen Mechanik.* Vf. führt einige neue Thatsachen an in Bezug auf die directe Bildung von Körpern, welche bei der Zersetzung Wärme entwickeln. Als Ausgangspunkt für die folgenden Versuche diente das buttersaure Natrium. Dasselbe bildet feine seidenglänzende Krystallnadeln und ist ein Hydrat von der Formel $C_8H_7NaO_4,6HO$. Es verliert sämmtliches Wasser sowohl beim Erhitzen auf 100° als auch im Vacuum und gleicht hierin genau dem essigs. Natrium, mit dem es überhaupt eine grosse Analogie in Bezug auf seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften zeigt. Der Wasserverlust scheint in zwei Phasen zu erfolgen, namentlich im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur; denn er verlangsamt sich sehr, wenn man sich dem letzten Wasseräquivalente nähert, so dass ein Hydrat von der Formel $C_8H_7NaO_4,HO$ isolirt werden konnte, eine Verbindung, deren Existenz bestimmt auf thermischem Wege constatirt wurde. Dem Untersuchungsplane gemäss war Vf. veranlasst, die Lösungswärme dieser verschiedenen Verbindungen zu bestimmen, um daraus die Bildungswärme des wasserfreien Butyrates u. seiner Hydrate zu berechnen. Bei + 6° wurde das Salz in 120 Thln. Wasser gelöst:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_8H_7NaO_4$ | bei 110° getrocknet | entw. | + 4,27 Cal. |
| „ | im Vacuum bei gewöhnl. Temp. getrocknet . . . | „ | + 4,21 „ |
| $C_8H_7NaO_4,HO$ | . . . . . | „ | + 3,66 „ |
| $C_8H_7NaO_4,6HO$ | . . . . . | „ | + 3,44 „ |

Die Lösung des Natriumbutyrates in Wasser geht ziemlich rasch von Statten, obwohl dasselbe sich schwer benetzt; aber die Quantitäten der entwickelten Wärme zeigen nicht die-

selbe Uebereinstimmung, welche in der Regel bei Lösungsversuchen beobachtet wird. Es scheint, dass das gelöste Salz seinen endlichen Molecularzustand nicht sogleich annimmt. Indess bewegen sich die Abweichungen innerhalb einer Fehlergrenze von ± 0,25. Aus den obigen Zahlen ergiebt sich, dass das wasserfreie Salz, welches bei 110° getrocknet ist, identisch ist mit dem im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten, und hierin gleicht es dem essigs. Natrium, wie Vf. früher gezeigt hat. Ausserdem ergeben jene Zahlen den interessanten Fall, dass ein an Krystallwasser sehr reiches Salz (6HO) sich doch noch mit einer beträchtlichen Wärmeentwickelung löst. Endlich gestatten die obigen Zahlen, die Wärme zu berechnen, welche bei der allmäligen Bindung von Krystallwasser entwickelt wird:

$C_8H_7NaO_4 + HO$ flüssig $= C_8H_7NaO_4,HO$ entw.: + 0,58
$C_8H_7NaO_4,HO + 5HO$ flüssig $= C_8H_7NaO_4,6HO$: + 0,22.

Man sieht, dass die bei der Bindung des ersten Wasseräquivalentes entwickelte Wärmemenge grösser ist als die für die 5 übrigen Aequivalente frei werdende, ein Resultat, welches mit dem früher für die alkalischen Basen erhaltenen übereinstimmt. Es beweist überdies, dass das erste Hydrat nicht blos ein einfaches Gemenge des wasserfreien Salzes mit einem höheren Hydrate ist. Aber diese Zahlen führen noch zu weitergehenden Schlussfolgerungen. Um diese Verbindung von Wasser und Salz mit der Bildung anderer chemischen Verbindungen vergleichbar zu machen, beziehen wir sie auf ein und denselben Zustand der reagirenden Körper, nämlich auf den festen. Zu diesem Zwecke genügt es, die Schmelzungswärme des Wassers (+ 0,715 für jedes Aeq. HO) von den obigen Zahlen abzuziehen. Man findet dann, dass das erste Aequivalent festen Wassers, indem es sich mit wasserfreiem Butyrat verbindet, —0,135 absorbirt, eine sehr kleine Zahl, welche noch innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches liegt. Aber die 5 übrigen Aequivalente absorbiren bei ihrer Verbindung + 0,22—3,57 = —3,35 und alle 6 Aequivalente +0,80—4,29 = —3,49. Bei der Verbindung von festem Wasser mit festem Natriumbutyrat zu einem krystallisirten Hydrat wird also eine ganz beträchtliche Wärmemenge absorbirt. Dies ist ein sehr interessanter Fall, weil er eine Ausnahme bildet bei der Entstehung der wasserhaltigen Salze (Vf. hat nur ein einziges Mal etwas Aehnliches beobachtet, nämlich beim Studium des essigsauren Strontiums, eines schön krystallisirten Salzes von der Formel $C_4H_3SrO_4 + \frac{1}{2}HO$; doch war hier die Wärmeabsorption sehr unbedeutend). Die Bildung des wasserhaltigen Natriumbutyrates bei einer Temperatur, bei der das Wasser flüssig ist, d. h. über 0°, ist also mit einer Wärmeentwickelung verbunden, während bei Temperaturen unter 0 eine Wärmeabsorption eintritt. Umgekehrt muss die Zersetzung dieses Körpers in Wasser und wasserfreies Salz bei Temperaturen über 0° mit Wärmeabsorption und bei Temperaturen unter 0 mit Wärmeentwickelung verbunden sein, d. h. die Aenderung des Zustandes, hervorgerufen durch einfache Temperaturerniedrigung, kehrt das thermische Zeichen der Verbindung, welche übrigens direct stattfindet, um. Vf. erinnert hierbei an eine ähnliche Erscheinung, welche er früher bei den isomeren Transformationen eines und desselben chemischen Elementes beobachtet hat. Der oktaëdrische Schwefel nämlich, indem er sich in unlöslichen festen Schwefel verwandelt, entwickelt Wärme unter +18°, zeigt bei +18° weder Wärmeentwickelung noch Wärmeabsorption und absorbirt Wärme über 18° bis zu seinem Schmelzpunkte und aller Wahrscheinlichkeit nach auch noch in flüssigem Zustande bis gegen 160°. Dagegen findet diese Umwandlung bei 160°, d. h. bei der Temperatur, bei welcher der gewöhnliche flüssige Schwefel sich in flüssigen unlöslichen umwandelt, wiederum unter Wärmeentwickelung Statt. Dieser eigenthümliche Wechsel des thermischen Zeichens bei der isomeren Transformation des Schwefels steht in genauer Relation zu der Stabilität des unlöslichen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen. Er bildet sich bei 160° und darüber unter Wärmeentwickelung; er lässt sich nach des Vf's. Versuchen beliebig lange bei 180° und darunter aufbewahren, d. h. bei Temperaturen, bei denen seine Bildung mit Wärmeentwickelung verbunden ist. Dagegen ändert der unlösliche Schwefel seinen Zustand spontan zwischen 18 und 160°, d. h. innerhalb Temperaturgrenzen, bei denen seine Umwandlung von Wärmeentwickelung begleitet ist; endlich geht diese Umwandlung um so viel rascher von Statten, je höher die Temperatur ist, wenigstens bis zu seinem Schmelzp. Auch wird dieselbe durch Berührung mit verschiedenen Körpern, z. B. mit Schwefelwasserstoff, mit Alkohol oder mit Alkalien, beschleunigt, was mit den exothermischen Reactionen im Allgemeinen im Einklange steht. Wenn sich ein chemisches Element, welches bei einer gewissen Temperatur seinen physikalischen oder chemischen Zustand ändert (z. B. Schwefel, Phosphor, Selen etc.) mit einem anderen Elemente verbindet, so ist die hierbei eintretende Wärmeentwickelung um diejenige Wärmemenge grösser oder kleiner, welche das Element bei der Zustandsänderung absorbirt oder entwickelt. Daher kann eine bei gewisser Temperatur unbeständige oder explosive Verbindung bei höherer Temperatur beständig werden. Vf. dehnt nun diese Betrachtungen noch auf eine Reihe anderer Erscheinungen aus, auf welche hiermit zu verweisen ist. (C. r. **80**. 512.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Millot**, Ueber das *Zurückgehen der Superphosphate*. Vf. theilt neuere Versuche mit, durch welche er zeigt, dass diese Erscheinung durch die Bildung eigenthümlicher Eisenphosphate bedingt ist. Thonerde spielt ganz dieselbe Rolle. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 23. 194; Ber. Chem. Ges. 8. 187.)

**L. Pesci**, Ueber die *Rolle des Eisenoxydes bei der Salpeterbildung*. Vf. hat einige Versuche angestellt, namentlich bezüglich des Verhaltens des Eisenoxydes bei beschränktem Zutritte oder gänzlichem Abschlusse der Luft. Als Ammoniakquelle diente ein breiförmiges Gemenge von Leim oder Albumin mit Aetzkali, in welches man Eisenoxyd einrührte und dann das Gemenge eine Woche lang bei 20—30° stehen liess. Bei Luftzutritt erfolgte die Bildung von Nitrit, ohne dass Reduction des Eisenoxydes nachweisbar war. Das gebildete Oxydul wird sogleich wieder durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. War die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden, so konnte eine geringe Reduction nachgewiesen werden. Eine reichlichere Reduction trat ein, wenn man die Einwirkung unter einer Wasserschicht vor sich gehen liess. In mehreren frisch abgelösten Proben von Mauersalpeter hat Vf. Nitrite nachweisen können. Bei dieser Gelegenheit bemerkt H. Schiff, der über Pesci's Versuche referirt, dass Boettger bereits 1869 im käuflichen Rohsalpeter, und sogar auch im gereinigten, die Gegenwart von Nitriten nachgewiesen hat. (Ber. Chem. Ges. 8. 259.)

**Rammelsberg**, I. Das Verhalten des *übermangansauren Kalis beim Glühen*. Das Salz entwickelt bei vorsichtigem Glühen 15,2 p. c. Sauerstoff u. hinterlässt einen braunschwarzen Rückstand, welcher 84.8 p. c. beträgt und Mangansuperoxydkali ist, einer Säure $H_2Mn_2O_5$ entsprechend: $2KMnO_4 = K_2Mn_2O_5 + O_3$. Der Rückstand zerfällt durch Wasser in freies Kali und ein saures Salz: $5K_2Mn_2O_5 = 2K_2Mn_5O_{11} + 3K_2O$.

II. Verhalten des *übermangansauren Kalis gegen ätzende Alkalien*. Mitscherlich führt in seiner Arbeit über die Säuren des Mangans an, dass übermangans. Kali, mit Kalilauge vermischt und im Vacuum abgedampft, sich fast gar nicht zersetze, dass stark verdünnte Lösungen in der Kälte, schneller beim Erhitzen, grün werden, dass die Verdünnung jedoch so gross sein müsse, dass der freiwerdende Sauerstoff in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben kann. Aschoff hatte behauptet, dass, wenn eine sehr verdünnte Lösung des Salzes in concentrirte Kalilauge gebracht grün werde, ein geringer Gehalt der Kalilauge an organischer Substanz jedenfalls die Ursache sei, dass aber, wie schon Mitscherlich gezeigt hatte, conc. Flüssigkeiten bei längerem Kochen unter starker Sauerstoffentwickelung sich intensiv grün färben. Durch Versuche ermittelte er, dass in der That $2KMnO_4 + 2KHO = 2K_2MnO_4 + H_2O + O$ und dass dies sogar die beste Methode sei, das übermangans. Kali in fester Form darzustellen. Seltsamer Weise hat Mohr vor einigen Jahren behauptet (C.-Bl. 1871. 446), Aschoff's Angabe, eine Auflösung des Permanganates werde durch Kalilauge grün, sei nicht richtig. Im Grunde hat er aber diese Angabe lediglich bestätigt, denn auch er fand, dass organische Stoffe im Aetzkali die Ursache sind, dass glühend geschmolzenes Kali und Natron die Farbe nicht verändern. Diese Beobachtungen sind, wie Vf. gefunden hat, zwar vollkommen richtig, sie gelten aber nur für verdünnte Lösungen des Salzes in der Kälte u. haben selbstverständlich mit dem Verhalten conc. Lösungen beim Kochen nichts gemein.

III. Ein neues *Mangansuperoxydhydrat*. Das aus übermangans. Kali durch Schwefelsäure entstehende Hydrat ist nach Mitscherlich $MnO_2 + H_2O$. Als zu einer Mischung des Salzes mit conc. Säure allmälig Wasser gesetzt wurde, schied sich ein schwarzes Hydrat ab, der Formel $3MnO_2 + 2H_2O$ entsprechend, denn Vf. fand darin 55,48 Mn und 15,63 durch Jod bestimmbaren O, während jene Formel 55,55 Mn u. 16,16 O verlangt. Es scheint schon früher von Berthier und von Dingler beobachtet zu sein. (Ber. Chem. Ges. 8. 232.)

**A. Bauer** und **P. v. Mertens**, Ueber die Einwirkung von *Schwefelsäure auf Blei* und die Legirungen desselben mit Wismuth, Antimon, Arsen, Kupfer, Platin und Zinn. Die Versuche ergaben, dass geringe Beimengungen von Antimon und Kupfer das Blei gegen Schwefelsäure widerstandsfähiger machen, während Wismuth entschieden als eine schädliche Beimengung zu betrachten ist. (Ber. Chem. Ges. 8. 210.)

**Beketoff**, Neue Versuche über die *Ausscheidung des Silbers durch Wasserstoff* aus einer Lösung von Silbersalpeter Die Wirkung des Wasserstoffes auf eine Lösung von Silbernitrat ist in neuerer Zeit ein Gegenstand des Streites zwischen Russel und Pellet (C.-Bl. 1874. 338. 447) geworden. Russel behauptet, in Gemeinschaft mit Beketoff, dass der reine Wasserstoff Silber reduciren kann, während Pellet diese Reduction den Beimengungen des Wasserstoffes zuschreibt. Vf. bereitete vollständig reinen Wasserstoff aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure und leitete das so erhaltene Gas vor dem Versuche durch ein Glasrohr, das mit in Silberlösung getränkten Bimssteinstücken gefüllt war. Die Silberlösung wird aus reinen Krystallen des Silbersalzes hergestellt. Vf. fand, dass die Menge des ausgeschiedenen Silbers immer der Menge des absorbirten Wasserstoffes proportional ist in Lösungen, deren Gehalt an Silbersalz um 0,5—1,5 p. c. schwankt. Die Ausscheidung erfolgt sehr langsam und Pellet hat wahrscheinlich seine Versuche nicht lange

genug fortgesetzt. Die thermochemischen Verhältnisse dieser Elemente weisen auch schon vom theoretischen Standpunkte auf diese Richtung der Reaction hin. (Ber. Chem. Ges. **8**. 165.)

## 4. Organische Chemie.

**V. Meyer** u. **J. Locher**, Ueber neue Bildungsweisen des *Hydroxylamins*: *Dinitropropan* $CH_3-C(NO_2)_2-CH_3$ wird von Zinn- und Salzsäure heftig angegriffen und geht dabei in Hydroxylamin und Aceton über:

$$CH_3.C(NO_2)_2.CH_3 + H_6 = CH_3.CO.CH_3 + 2\,NH_3O + H_2O.$$

Die Reaction ist eine sehr glatte; das einzige Nebenproduct, das die Vff. bemerkt haben, ist eine kleine Menge eines Gases, das während der Reduction entweicht und das sich als Stickoxydul erwies. Das Hydroxylamin wird hierbei sogleich vollkommen rein, absolut frei von Ammoniak erhalten. Es ist auffallend, dass es, obgleich es durch nascirenden Wasserstoff zu Ammoniak reducirt wird, bei dieser Reaction nicht im mindesten weiter angegriffen wird. Uebrigens wird von der Zinn- und Salzsäuremischung in der Reaction durchaus kein freier Wasserstoff entwickelt. — *Aethylnitrolsäure* geht bei geeigneter Behandlung mit Zinn- und Salzsäure in Hydroxylamin und Essigsäure über:

$$CH_3.C\begin{matrix}N.OH\\NO_2\end{matrix} + H_4 + H_2O = CH_3.C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + 2\,NH_3O.$$

Auch diese Reaction ist glatt. — In nicht ganz so einfacher Weise verläuft die *Reduction des Nitroforms*. Als Product derselben konnten die Vff. nachweisen: Salmiak, salzs. Hydroxylamin, Blausäure, etwas Stickoxydul und eine flüchtige, Silberlösung reducirende Substanz (vielleicht Ameisensäure). (Ber. Chem. Ges. **8**. 215.)

**V. Meyer** und **J. Locher**, Ueber die Einwirkung der *Säuren auf nitrirte Fettkörper*. Nach Geuther giebt das Nitroäthan mit wässeriger phosphoriger Säure bei 100° Essigsäure und Ammoniak. Dies erklärt sich, wie Meyer schon früher bemerkt hat und wie die Vff. jetzt durch directe Versuche darthun, dadurch, dass zunächst eine Spaltung in Essigsäure und Hydroxylamin eintritt, welches letztere sodann durch die phosphorige Säure zu Ammoniak reducirt wird. Folgendes Reactionsschema drückt den Vorgang aus:

$$CH_3.C\begin{matrix}O\\H_2NO\end{matrix} + H_2O = H_2NOH + CH_3.C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$$

Nitroäthan. Hydroxylamin. Essigsäure.

Ist diese Auffassung richtig, so können offenbar nur primäre Nitrokörper in dieser Weise reagiren, während die secundären einer glatten Umsetzung im gleichen Sinne nicht zugänglich sein können. In der That haben vergleichende Versuche mit *Nitromethan*, *Nitroäthan primärem u. secundärem Nitropropan* diese Ansicht bestätigt. Die drei primären Körper waren in gleichem Sinne verändert: Neben Hydroxylamin war beim Nitromethan Ameisensäure, beim Nitroäthan Essigsäure und beim primären Nitropropan Propionsäure entstanden. Dagegen hatte sich aus dem secundären Nitropropan nur eine schwarze, theerige, humusartige Masse gebildet, welche bei der Destillation eine kleine Menge eines acetonartigen Körpers lieferte. (Ber. Chem. Ges. **8**. 219.)

**V. Meyer** und **M. Lecco**, Ueber die *Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks*. In weiterer Verfolgung ihrer Versuche zur Feststellung der Constitution des Salmiaks sahen sich die Vff. durch technische Schwierigkeiten genöthigt, den am Schlusse ihrer letzten Mittheilung (C.-Bl. 1875. 67) entwickelten Plan in einem allerdings nicht wesentlichen Punkte abzuändern. Sie haben nämlich die Vergleichung nicht mit den zwei dort genannten Ammoniumsalzen anstellen können, sondern mit zwei anderen, welche aber für die Entscheidung der Frage dasselbe Interesse haben. Sie stellten durch Vereinigung von Dimethylamin mit zwei Aethylgruppen und von Diäthylamin mit zwei Methylgruppen die Salze:

$$N(CH_3)_2(C_2H_5) + C_2H_5Cl \text{ und } N(C_2H_5)_2CH_3 + CH_3Cl$$

dar und unterwarfen dieselben einem genauen vergleichenden Studium. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Dimethylamin erhielten sie nach der Gleichung

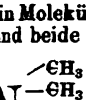
$$2\,NH(CH_3)_2 + 2\,C_2H_5J = NH(CH_3)_2HJ + N(CH_3)_2(C_2H_5)_2J$$

Dimethyldiäthylammoniumjodid und verwandelten dasselbe in das Chlorid. Ferner wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylamin nach der Gleichung

$$2\,NH(C_2H_5)_2 + 2\,JCH_3 = NH(C_2H_5)_2HJ + N(C_2H_5)_2(CH_3)_2J$$

ein Diäthylammoniumjodid von der gleichen Zusammensetzung dargestellt und ebenfalls in das entsprechende Chlorid verwandelt. Eine genaue Vergleichung dieser beiden Chloride (worüber die Vff. eingehend berichten) erwies nun auf das Bestimmteste, dass beide Salze identisch sind. Die Auffassung derselben als Molecularverbindungen, von denen die eine

ein Molekül Chlormethyl, die andere ein Molekül Chloräthyl enthält, ist daher nicht zulässig und beide müssen durch dieselbe Structurformel



ausgedrückt werden. Es ist wohl keine zu weitgehende Verallgemeinerung, wenn man hiernach eine analoge Constitution für alle Ammoniumchloride annimmt und somit für das einfachste derselben, den Salmiak, die entsprechende Constitution folgert, welche Schlussfolgerung zu der Annahme einer *Fünfwerthigkeit des Stickstoffs* führen würde. (Ber. Chem. Ges. **8**. 233.)

**H. Lescoeur,** Ueber die *reciproke Verdrängung der fetten Säuren.* Liebig hat gezeigt, dass die flüchtigen Fettsäuren bei ihrer gegenseitigen Verdrängung dem Berthollet'schen Gesetze nur theilweise folgen (C.-Bl. 1850. 107). Berthelot hat in letzter Zeit (C.-Bl. 1875. 123) diese Frage von Neuem erörtert und gezeigt, dass die Gesetze der Thermochemie ausreichen, um diese anscheinende Unregelmässigkeit zu erklären. Die Propionsäure wird durch die Buttersäure, diese durch die Valeriansäure verdrängt; dann folgen die Essigsäure und in letzter Stelle die Ameisensäure, welche alle übrigen verdrängt. Die Formiate machen bei ihrer Bildung unter allen übrigen Substanzen der Fettreihe die grösste Menge Wärme frei und hierdurch bestimmt sich der Sinn der Reaction. Trotzdem hat Duclaux bemerkt, dass immer, wenn auch in untergeordnetem Maasse, eine Theilung der Base zwischen den Säuren stattfindet. Vf. seinerseits hat beobachtet, dass die Formiate doch in merklicher Menge durch Essigsäure zersetzt werden und dass diese theilweise Verdrängung das Resultat eines Gleichgewichtszustandes ist, der sich zwischen dem Formiat und der Essigsäure einerseits und dem Acetat u. der Ameisensäure andrerseits herstellt. Wenn man ein Gemenge von wohlgetrocknetem neutralen ameisens. Natrium u. Essigsäuremonohydrat destillirt, so geht ein Gemenge von Essigsäure und Ameisensäure über, und der Rückstand ist ameisens. Natrium, gemengt mit essigs. Natrium. Bei einem Versuche, bei welchem man das Formiat mit der 10fachen Menge Essigsäure behandelte, enthielt das Destillat beinahe $^1/_4$ der ursprünglich vorhandenen Ameisensäure. Die zur Vollendung des Versuches nothwendige Erhöhung der Temperatur scheint nicht die Ursache der Zersetzung zu sein; denn eine kalt bereitete Lösung von ameisens. Kalium, gemengt mit überschüssiger Essigsäure und der freiwilligen Verdunstung überlassen, gab einen Rückstand von Acetat, welches nur mit sehr wenig Formiat gemengt war. Die Formiate des Kaliums, Natriums, Bariums, Bleies, überhaupt die in Essigsäure löslichen Formiate werden in analoger Weise zersetzt. Das Zinkformiat dagegen, welches sich kaum in Essigsäure löst, giebt nur Spuren von freier Ameisensäure. Die relative Menge des zersetzten Formiates variirt mit der angewendeten Menge Essigsäure. Dies geht aus einer Reihe von Versuchen hervor, bei welchen man auf ein constantes Gewicht Formiat steigende Mengen Essigsäure einwirken liess. Der Rückstand enthielt um so weniger Formiat, je grösser die Menge der Essigsäure war. Gleichwohl ist die Zersetzung nicht proportional der Essigsäure. Als man z. B. ein Gemenge von 10 Thln. ameisens. Natrium und 16 Thln. Essigsäure eindampfte, war ungefähr $^1/_4$ der Ameisensäure ausgetrieben worden; bei Anwendung von 10 Thln. Formiat und 50 Thln. Essigsäure betrug die Menge des zersetzten Salzes nur etwas mehr als die Hälfte. Die Versuche ergaben übrigens, dass die Gegenwart von Wasser auf das Resultat nur von einem sehr geordneten Einflusse ist. (C. r. **80**. 563.)

**A. Elketoff,** Ueber die isomere *Umwandlung des Bromisobutyls in tertiäres Brombutyl* bei Anwendung grosser Hitzegrade. Diese Untersuchungen weisen darauf hin, dass der Grund dieser Umwandlung darin zu suchen ist, dass das Bromisobutyl unter der Versuchsbedingung in Isobutylen und Bromwasserstoffsäure zerfällt, welche Bestandtheile bei ihrer Vereinigung die Bromverbindung des tertiären Butyls geben. (Ber. Chem. Ges. **8**. 263.)

**H. v. Gegerfelt,** Ueber das *Glycid.* Dieses erste Anhydrid des Glycerins, d. h. der dem Epichlorhydrin entsprechende Alkohol wird erhalten, wenn man Epichlorhydrin mit essigs. Kalium erhitzt und die aufschwimmende Schicht fractionirt. Man erhält dadurch eine bei 168—169° siedende bewegliche Flüssigkeit, welche $C_5H_8O_3$ und ein dickes bei 266—268° siedendes Product (wahrscheinlich Glycerintriacetin) enthält. Erhitzt man die erstgenannte Fraction mit Natron, so liefert sie Natriumacetat u. Glycid $C_3H_6O_2 = CH_2.O.CH.CH_2OH$ als eine bei 161—168° siedende bewegliche Flüssigkeit, welche sich in Wasser auflöst und beim Erhitzen Glycerin regenerirt. Das Glycid verbindet sich direct mit Salzsäure. Mit saurem schwefels. Kali erhitzt verwandelt es sich in Akroleïn. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **23**. 160.)

**Petrieff u. Eghis,** Ueber die *Reaction zwischen Natriumamalgam und den neutralen Aethern mehrbasischer Säuren.* Aus dem Aethyläther der Weinsäure entsteht hauptsächlich Aethylweinsäure $C_2H_2(HO)C_2H_2O(CO_2H)_2$, die von Guérin-Varry (Ann. Ch. Pharm. **22**. 238) erhalten wurde. Die von den Vff. erhaltenen Salze unterscheiden sich ein wenig von denen Guérin-Varry's. Nebenbei bildet sich eine andere Säure, die der Zusammensetzung der Erythritsäure $C_9H_6O_6$ entspricht. Es war zu wenig Material vorhanden, um diese Säure mit der Verbindung de Luguès und den Salzen Sell's vergleichen zu können. Bei der Behandlung des neutralen Aethers der Citronensäure mit Natriumamalgam erhielten sie ein

Silbersalz $C_6H_3(C_2H_5)Ag_2O_7$. Aus dem Barytsalze konnte die Säure in Form eines dicken Syrups abgeschieden werden, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich war. Bei 160° zersetzt sich diese Säure u. unter den Destillationsproducten konnte Citronensäure nachgewiesen werden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 264.)

**Dianin**, Ueber das *Oxynaphtylen* $C_{20}H_{12}O$. Dieses wurde erhalten, indem man das β-Dinaphtol mit Phosphorsäureanhydrid destillirte. Es krystallisirt in langen, gelben Nadeln, verbindet sich mit Pikrinsäure und bildet $C_{20}H_{12}O.C_6N_3(NO_2)_3HO$, die leicht zerlegt wird. (Ber. Chem. Ges. **8**. 166.)

**Dianin**, Einwirkung von *Eisenchlorid auf Thymol*. Hierbei wird Dithymol $\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{13}OH\\C_{10}H_{12}OH\end{matrix}\right.$ erhalten, welches bei 162° schmilzt. Es krystallisirt aus wässerigem Alkohol in rhombischen Blättchen, deren Analyse folgende Zusammensetzung nachweist: $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O$. Beim Einwirken von Benzolchlorid bildet sich *Dibenzoyldithymol*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 166.)

**J. Williams** zeigte der Chem. Soc. in London eine Probe von *salicyls. Methyläther* oder *künstlichem Gaultheriaöl* vor. Die zur Darstellung desselben verwendete Salicylsäure war nach Kolbe's Verfahren durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium bei 230° erhalten worden. Die Darstellung der Säure geht im Kleinen sehr leicht und glatt von Statten; die eine Hälfte Phenol destillirt über, die andere bleibt in Verbindung mit Natrium als Salicylsäure. Im Grossen dagegen, wenn man mehrere Pfund in Arbeit nimmt, soll eine Schwierigkeit darin liegen, die Temperatur durch die ganze Masse constant zu erhalten. Die antiseptischen Eigenschaften der Säure sind ausserordentlich gross; sie verhindert in einem Malzaufgusse die Gährung, sowie das Sauerwerden der Milch auf längere Zeit hin vollständig. (Chem. N. **31**. 64.)

**B. Jegel**, Ueber das *Verhalten des schwefelsauren Anilins zu Oxydationsmitteln*. Braunstein wirkt auf schwefelsaures Anilin schon in der Kälte, während er auf Anilin auch beim Erhitzen ziemlich ohne Wirkung ist. Zunächst entsteht, wenn Braunstein mit schwefels. Anilin und wenig Wasser in einer Reibschale zusammengerieben wird, eine grüne Masse, die in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch roth wird. Wird die Masse kalt mit mehr Wasser behandelt u. dann filtrirt, so erhält man eine tiefgrüne Lösung, die beim Erwärmen roth wird. Wird Braunstein mit schwefels. Anilin u. Wasser zusammengerieben und die Masse mit Wasser zum Sieden erhitzt, so entsteht eine Lösung, welche die Sulphate des Rosanilins und des Mangans enthält. Im Rückstande bleibt neben dem überschüssigen Braunstein und seinen Verunreinigungen ein zartes schwarzes Pulver, das sich durch Schlemmen trennen lässt. Dieses Pulver ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, löst sich dagegen selbst in schwachem Weingeist mit tiefbräunlich violetter Farbe. Aehnlich wie bei der Alkannafärberei kann man durch Zusatz dieser Spirituslösung zu siedendem Wasser ein Färbebad erhalten, in welchem sich Wolle sowohl wie Baumwolle braunschwarz färben lassen ohne Anwendung eines Beizmittels. Aus der Lösung von schwefels. Manganoxydul und Rosanilin kann durch Kochsalz das Chlorid des letzteren ausgefällt werden. — Wichtiger als das Verhalten des Mangansuperoxyds ist das des Bleisuperoxyds zu schwefelsaurem Anilin. Die Bereitungsweise des Bleisuperoxyds ist gleichgültig. Das aus Mennige durch Behandlung mit Salpetersäure abgeschiedene verhält sich ebenso wie das durch Kochen von salpetersaurem Blei mit Javell'scher Lauge (unterchlorigsaurem Natron) erhaltene. Wird Bleisuperoxyd mit schwefelsaurem Anilin u. Wasser zusammengerieben und das Gemisch in siedendes Wasser eingetragen, so entsteht Bleisulphat und Fuchsinlösung. Die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen die goldgrünen Fuchsinkrystalle, so dass auf diese Weise krystallisirtes Fuchsin als *Vorlesungsversuch* dargestellt werden kann. Bei dem Bleisulphat bleibt eine geringe Menge des oben erwähnten spirituslöslichen tiefvioletten Farbstoffes zurück. In Anbetracht des Umstandes, dass bei verhältnissmässig niederer Temperatur eine Lösung erzielt wird, die nur abgedampft zu werden braucht, um krystallisirtes Fuchsin zu liefern, also Brennmaterial, Ausfällen mit Kochsalz, Umkrystallisiren aus Weingeist erspart wird, dürfte diese Methode von Wichtigkeit sein. — Mennige ist nicht geeignet, das Bleisuperoxyd zu ersetzen, wiewohl sie bei Siedhitze eine Lösung von schwefelsaurem Anilin allmälig roth färbt. — Bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf schwefelsaures Anilin wurde auch noch ein schwarzgrüner Farbstoff erhalten. Derselbe löst sich in conc Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder grün ausgefällt. Spiritus giebt ebenfalls eine tief veilchenblaue Lösung. Dieser grünschwarze Farbstoff entsteht neben Fuchsin bei Einwirkung von Eisenchlorid, schwefelsaurem Eisenoxyd, von chromsaurem Kali und Kupferchlorid, von übermangansaurem Kali auf eine siedende Lösung von schwefelsaurem Anilin. — Ferridcyankalium verwandelt schwefels. Anilin beim Kochen mit Wasser langsam in ein spirituslösliches Blau. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt bei Siedehitze langsam Fuchsin. Chlorsaures Kali ist ohne Einwirkung, die geringste Menge von Eisenchlorid veranlasst die Ausscheidung der schwarzgrünen Verbindung in der Wärme. Es scheint, als ob die von dem Eisenchlorid eingeleitete Einwirkung durch das chlorsaure Kali fortgeführt würde. Die letzte Reaction lässt sich vielleicht anwenden zum Schwarzfärben von Garnen u. Geweben, indem die Waare vorher mit einem

Eisenoxydsalze gebeizt und dann in der siedenden Lösung von schwefelsaurem Anilin und chlorsaurem Kali ausgefärbt wird. (Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1874. 344; Pol. Notizbl. **30**. 56.)

**W. Miller,** Ueber die *Bestandtheile des flüssigen Storax* und einige Derivate derselben. Vergleichung der von verschiedenen Chemikern angegebenen Verarbeitungsweisen des flüssigen Storax bezüglich ihrer Vortheile und Nachtheile unter einander. Die beste Methode zur Reindarstellung der Bestandtheile: Styrol, Zimmtsäure, Styracin, Zimmtalkohol u. Derivate derselben vgl. C-Bl. 1874. 581. (Inauguraldiss.; N. Rep. Pharm. **24**. 1.)

**A. H. Church,** Ueber die Einwirkung von *Baryt auf Nelkenöl.* (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 113; C.-Bl. 1875. 35.)

**C. Méhu,** Ueber das *specifische Gewicht des Cholesterins.* (Pharm. Ztschr. f. Russl. **14**. 33.)

**F. L. Sonnenschein,** Ueber die *Umwandlung des Brucins in Strychnin.* Wird die Formel des Brucins $C_{23}H_{26}N_2O_4$ mit der des Strychnins $C_{21}H_{22}N_2O_2$ verglichen, so findet sich, dass erstere durch Aufnahme von 4 Sauerstoff u. Ausscheidung von 2 Wasser- u. 2 Kohlensäure in letztere umgewandelt wird. Diese Umwandlung ist dem Vf. in der That gelungen, indem er das Brucin mit dem 4- bis 5fachen Gewichte verdünnter Salpetersäure in einem Kolben erwärmte, wobei unter Gasentwicklung (Kohlensäure) eine rothe Lösung erhalten wurde. Diese vermischte man nach dem Eindicken im Wasserbade mit überschüssigem Kali, schüttelte mit Aether und erhielt nach dem freiwilligen Verdunsten des letzteren eine Masse, die einen rothen Farbstoff, ein gelblich gefärbtes Harz und eine Base enthielt, die sich durch ihre Reactionen, ihren bitteren Geschmack, sowie durch ihre übrigen Eigenschaften als Strychnin erwies. Die hierdurch dargethane Umwandelbarkeit des Brucins in Strychnin ist nicht nur von allgemeinem Interesse, sondern auch bei toxicologischen Untersuchungen zu beachten. Vf. führt einen Fall an, bei welchem ein Brucin enthaltendes Präparat nach Ausführung der zur Abscheidung der Base nöthigen Operationen nicht die Reaction auf Brucin, sondern die auf Strychnin zeigte. Als Vf. umgekehrt Strychnin mit der wässerigen Lösung einer starken fixen Base, als Baryt, Kali oder Natron, längere Zeit, d. i. mehrere Monate lang, in einem zugeschmolzenen Glasrohre im Wasserbade erhitzte, fand sich unter den dabei auftretenden Producten, ausser verschiedenen färbenden Substanzen, ein dem Brucin in mancher Beziehung, namentlich in seinem Verhalten gegen Salpetersäure nahestehender Körper, der ausserdem ausserordentlich reducirend wirkte, so z. B. Silber spiegelnd niederschlug und durch Erwärmen mit Platinchlorid unter Ausscheidung des Metalls dem Anilin ähnliche, schön violett tingirende Verbindungen erzeugte. (Ber. Chem. Ges. **8**. 212.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**J. B. Schnetzler,** Ueber die Einwirkung des *Borax auf die Gährung.* (C. r. **80**. 469.)

**G. Kühnemann,** Ueber das Vorkommen von *krystallisirendem Zucker* in den gekeimten Cerealien und über den *Keimungsprocess.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 202.)

**W. Dankwortt,** Ueber die *Ausbeute von Extracten.* (Arch. Pharm. [3] **6**. 128.)

**E. Masing,** Ueber das *Harz des Lärchenschwammes.* Der von fremden Beimengungen gereinigte und fein zerschnittene Lärchenschwamm (Polyporus officinalis Fries) wurde erst zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser ausgekocht, um alles darin Lösliche zu entfernen, dann in einer Kochflasche auf dem Wasserbade so lange mit erneuerten Mengen von 95proc. Alkohol ausgezogen, bis dieser nichts mehr löste. Das hieraus durch Eindampfen gewonnene Harzgemenge besteht aus mindestens vier verschiedenen Harzen. Der in kaltem Alkohol schwer lösliche gelblichweisse Antheil („weisses Harz") lässt sich durch Digestion mit Chloroform in zwei differente Bestandtheile trennen. Der in Chloroform unlösliche Theil hat die Zusammensetzung x ($C_{41}H_{77}O_8$); Schmelzp. bei c. 125° C.; Löslichkeit in 95proc. Alkohol bei 14° C. = 1 : 303,8. Der in Chloroform lösliche Bestandtheil hat die Zusammensetzung x ($C_6H_{10}O$); Schmelzpunkt bei c. 90° C.; Löslichkeit in Alkohol = 1 : 130. Das in 95proc. Alkohol leichtlösliche (= 1 : 22) rothe Harzgemenge („rothes Harz") hat die procentische Zusammensetzung: C = 69,16, H = 9,44 und O = 21,40. Es löst sich auch in 70proc. Weingeist leicht auf und kann daraus durch Wasser zum grössten Theile gefällt werden. Der Unterschied in der Zusammensetzung des ursprünglichen rothen Harzgemenges und des in Wasser löslichen Antheils desselben beweist, dass der in Weingeist leicht lösliche Antheil des Harzes ebenfalls mindestens zwei verschiedene Substanzen enthält. Der in Wasser lösliche Theil hat die proc. Zusammensetzung: C : 61,91, H = 8,11, O = 29,98; Löslichkeit in Alkohol = 1 : 58,8; Löslichkeit in destillirtem Wasser = 1,590. Durch anhaltendes Kochen des Harzgemenges mit Kalkmilch scheint eine chemische Umwandlung desselben bewirkt zu werden. Der im Filtrate durch Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag lässt sich durch Digestion mit Chloroform in zwei verschiedene Substanzen zerlegen. Der in Chloroform unlösliche Antheil hat die Formel: x ($C_{22}H_{32}O_4$); seine Löslichkeit in Alkohol = 1 : 165. Der lösliche Bestandtheil hat die Zusammensetzung: ($C_{35}H_{52}O_6$); Löslichkeit in Alkohol = 1 : 47,8. Beide Substanzen haben einen höheren Kohlenstoffgehalt als das „weisse Harz" des Lärchenschwammes; der nicht in Lösung über-

gegangene, durch Salzsäure vom Kalkhydrat getrennte, rothe Rückstand hat dagegen einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt als das „rothe Harz" des Lärchenschwammes. Das weisse Harz des Lärchenschwammes ist geschmacklos. Das rothe Harz ist auch nach sorgfältigster Reinigung intensiv bitter; es bedingt, wenn nicht ausschliesslich, so doch grösstentheils die Bitterkeit des Agaricus. Das Lärchenschwammharz enthält keinen, durch Behandlung mit verdünnten Säuren in Zucker überführbaren Bestandtheil. Unter den Producten der trocknen Destillation des Lärchenschwammharzes befindet sich Umbelliferon. Das Lärchenschwammharz setzt der Einwirkung conc. Salpetersäure ziemlich bedeutenden Widerstand entgegen; zu den Producten der durch Wärme unterstützten Einwirkung der Säure auf das Harzgemenge gehören Pikrinsäure u. Bernsteinsäure. (Arch. Pharm. [3] **6**. 111.)

**Aë**, *Vergiftung durch Pikrinsäure.* Vf. beschreibt einen Fall, bei welchem ein Kind durch Nutschen an einer grüngefärbten Decke erkrankt war. Die Untersuchung ergab, dass die Farbe aus Indigo und Pikrinsäure hergestellt war. Durch Behandlung mit Alkohol konnte man beide Stoffe ziemlich gut trennen u. deren Natur feststellen Die Symptome der Erkrankung waren heftiges Erbrechen und Durchfall; der Leib schwoll knotenförmig an und dichter Schaum stand wie bei Krämpfen vor dem Munde. Andern Tags hatte sich das Kind wieder erholt. — Es ist dies ein neuer Beweis, wie vorsichtig man bei der Wahl grüner Farbe sein muss, und dass man dabei nicht blos das Arsen zu fürchten hat. (Arch Pharm. [3] **6**. 132.)

## 7. Analytische Chemie.

**A. Ditte**, *Bestimmung der Borsäure.* (Fortsetzung; vgl. C.-Bl. 1875. 199.) Wenn das Borat, welches man zu analysiren hat, in Wasser nicht löslich ist und noch andere Basen als alkalische enthält, so löst man es bei gelinder Wärme in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und entfernt die genannten Basen nach bekannten Methoden, wobei man solche Substanzen zu vermeiden hat, die mit Chlorcalcium ein unlösliches Salz geben. Wenn man alkalische Carbonate zur Fällung der Basen hat anwenden müssen, so muss man dieselben zuvor durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen und die freie Kohlensäure durch gelindes Erwärmen verjagen, dann Ammoniak und hierauf die Lösung des Chlorcalciums hinzufügen und schliesslich so weiter operiren, wie in der früheren Mittheilung angegeben ist. Die Methode ist anwendbar zur Bestimmung der Borsäure in den meisten Silicaten. Wenn dieselben durch Säuren zersetzbar sind zerreibt man sie zu feinem Pulver, behandelt sie mit Chlorwasserstoffsäure, erwärmt einige Stunden lang auf 50—60° und fügt die gesättigte Chlorcalciumlösung und Ammoniak hinzu. Borsäure und Kieselsäure bilden Kalksalze u man kann nun zur Trockne dampfen, ohne Verlust zu befürchten. Man fügt nun das Gemenge der Chlorüre hinzu und erhitzt im Platintiegel allmälig bis zum Schmelzen. Der grösste Theil des bors. Calciums krystallisirt und vereinigt sich zu einem Ring an der Oberfläche der Schmelze, während das Silicat am Boden des Tiegels bleibt. Nach der Abkühlung der Masse entfernt man den Ring, schmilzt den Rückstand im Tiegel von Neuem, um den geringen Rest von Borat, welcher noch vorhanden ist, zum Krystallisiren zu bringen Dann erhitzt man einige Minuten lang den Boden des Tiegels so stark als möglich, um das Calciumsilicat zu einer Masse zu vereinigen. Hiernach behandelt man den Ring und die erkaltete Masse mit kaltem Wasser und erhält sämmtliche Borsäure in Form krystallisirten bors. Calciums, gemengt mit kiesels. Calcium, welches in Form kleiner halbgeschmolzener Körner, mitunter auch sehr kleiner Krystalle erscheint. Man wäscht beide ab, trocknet und wägt. Um nun in dem Gemenge das Gewicht der Borsäure zu bestimmen, zersetzt man dasselbe durch Salpetersäure und dampft zur Trockne. Dann nimmt man die Masse durch eine Lösung von salpeters. Ammoniak und entfernt auf diese Weise den Kalk vollständig Man bestimmt ihn in der Flüssigkeit und wägt nach gehörigem Auswaschen und Glühen die rückständige Kieselsäure. Da man nun das Gewicht des Gemenges beider Kalksalze und das Gewicht des Kalkes, sowie das der Kieselsäure kennt, so findet man durch Differenz das Gewicht der Borsäure. Wenn die zu untersuchende Substanz durch Säuren nicht vollständig zersetzbar ist, so schliesst man sie durch kohlens. Kali oder Natron auf, behandelt mit warmem Wasser unter Zusatz von Salmiak und dampft zur Trockne. Man nimmt mit Wasser auf und behält im Rückstande die unlöslichen Basen sowie einen Theil der Kieselsäure; die filtrirte Flüssigkeit enthält die übrige Kieselsäure und alle Borsäure. Man versetzt sie in Chlorwasserstoffsäure, um das überschüssige kohlens. Alkali zu zersetzen, erhitzt gelinde zur Verjagung der Kohlensäure, fügt Ammoniak und Chlorcalcium hinzu, dampft zur Trockne und verfährt weiter wie oben angegeben. Wenn in der zu untersuchenden Substanz Fluor enthalten ist, so lässt sich dasselbe in folgender Weise von der Borsäure trennen. Nachdem man in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Base niedergeschlagen hat, fügt man überschüssiges Chlorcalcium und Ammoniak hinzu und verdampft zur Trockne Hiernach schmilzt man mit dem Gemenge der alkalischen Chlorüre und bringt das Calciumborat zum Krystallisiren. Das Fluorcalcium, welches sich anfänglich in Gestalt einer gelatinösen Masse niederschlägt u. in diesem Zustande schwer zu waschen sein würde, erscheint

nach der Calcination compact u. dicht, so dass man nach der Abkühlung das Gemenge von Calciumborat und Fluorür leicht trennen und auswaschen kann. Man trocknet dasselbe, erwärmt es mit einer conc. Lösung von salpeters. Ammoniak, welches das Borat vollständig auflöst und das Florür unangegriffen lässt; letzteres wird getrocknet und gewogen und sein Gewicht von dem des Gemenges abgezogen, wodurch man das Gewicht des Calciumborates erhält. Hieraus berechnet sich das Gewicht der Borsäure und des Fluors mit grosser Genauigkeit. (C. r. **81**. 561.)

**J. A. Poehl,** Die *gerichtlich-chemische Expertise* und die *Leichenverbrennung*. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **13**. 737.)

---

## Ueber die Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs und des Leins,

von

Jos. Boehm.

(Forts.)

Die angewendete Untersuchungsmethode musste, wie aus dem Mitgetheilten klar ist, es vor Allem ermöglichen, dass sich die Beobachtung auf eine möglichst grosse Zahl von Individuen erstrecken konnte.

Die Samen wurden in grossen Porzellanschalen mit flachem Boden auf Filz gebaut, von dem sich die Würzelchen leicht ablösen lassen, was bei Verwendung von Filtrirpapier oft nicht der Fall ist. Die für die Prüfung auf Stärke reif befundenen Pflänzchen wurden mittels einer Pincette und eines Holzstabes in mit Alkohol gefüllte eprouvettenartige Röhrchen von entsprechender Grösse aus dickwandigem Glase gebracht und diese dann verkorkt. Nachdem sich die grünen Cotyledonen vollständig entfärbt hatten (was ich, wenn nöthig, durch Wechsel des Alkohols beschleunigte), wurden die Stück für Stück mittels einer Pincette von den anhängenden Samenschalen gereinigten Pflänzchen während 24 Stunden in Trinkgläsern mit Kalilauge digerirt, dann wiederholt mit Wasser und endlich (während 12 Stunden) mit Essigsäure ausgelaugt, abermals mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Jodtinctur wieder in die Röhren eingeschlossen.* Häufig verblasste im Laufe der Zeit die Jodlösung und wurde dann durch eine frische ersetzt. Die Zählung und Sortirung der Pflänzchen, entsprechend der Färbung ihrer Blättchen mit Jod, wurde in einer grossen Porzellanschale mittels Nadel und Pincette bewerkstelligt. Dass diese Sortirung in dunkle u. helle (zu diesen wurden auch die violet gefärbten gezählt) oft nur nach dem subjectiven Ermessen vorgenommen werden konnte, ist wohl selbstverständlich, da sich schwarze, dunkel- und hellbraune, dunkel- und hellviolette und solche, bei welchen nur die Spaltöffnungszellen Stärke enthielten, in allen möglichen Uebergängen neben einander vorfanden. In zweifelhaften Fällen (ob dunkel oder violet) entschied ich stets zu Ungunsten meiner mir durch die erhaltenen Resultate aufgedrungenen Ueberzeugung.

Um möglichst viele Pflanzen unter völlig gleichen Verhältnissen in kohlensäurefreier Luft über Kalilauge ziehen zu können, liess ich mir Gestelle aus Eisendraht anfertigen, in welche fünf Porzellanschalen in entsprechender Entfernung über einan-

---

*Bei der mikroskopischen Prüfung auf Stärke ist die Auslaugung von Schnitten mit Essigsäure nach deren Behandlung mit Kalilauge nicht gerade nothwendig. Wenn man jedoch mit grösseren Pflanzenmengen operirt, ist die Anwendung dieser von Sachs empfohlenen Verbesserung meiner Methode (Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. **22**. 1857) unerlässlich. Es lässt sich die Kalilauge aus dem vegetabilischen Zellgewebe mit Wasser nur sehr unvollständig entfernen, und bindet dann eine grosse Menge von Jod.

der eingestellt werden konnten. Die mittlere Schale enthielt Kalilauge, die übrigen wurden mit den betreffenden Samen bestellt. Ueber das Gestell wurde auf einer Porzellanschale von geeignetem Durchmesser ein entsprechend grosser Glascylinder gestürzt und sein Inhalt mit Kalilauge abgesperrt. Um das Emporsteigen der Kalilauge zu verhindern, wurden Glascylinder und Gestellfüsse bis zur geeigneten Höhe mit geschmolzenem Paraffin überzogen. Solcher Apparate hatte ich vier. Zu den Versuchen im Dunkeln, welche gleichzeitig mit denen im diffusen und directen Sonnenlichte am Fenster gemacht wurden, benutzte ich statt der Glascylinder solche aus Zinnblech.

Zur Entscheidnng der Frage, ob die in den Keimblättern der Versuchspflänzchen auftretende Stärke ein directes Assimilations- oder ein Umwandlungsproduct bereits vorhanden gewesener Reservestoffe sei, wurden die Pflänzchen unter Verhältnissen gezogen, bei denen sie unfähig sind, Kohlensäure zu zerlegen. Ein Blick auf die Tabellen zeigt, dass bei Culturen dieser Art die Cotylen nichts weniger als stärkefrei sind.

In erster Linie wichtig und für unsere Frage endgültig entscheidend ist die Thatsache, dass die Keimblätter vergeilter Pflänzchen oft und zwar in so hohem Grade stärkehaltig sind, dass sie mit Jod ganz schwarz werden. Ja, wenn die Pflänzchen bei geeigneten Temperaturen gezogen wurden, so sind Individuen, deren Samenlappen, die Spaltöffnungszellen ausgenommen, frei von Stärke sind, sogar ziemlich selten.

Die Umbildung von Oel in Stärke, ein in chemischer Beziehung noch räthselhafter Vorgang, ist bekanntlich eine sehr allgemeine Function chlorophyllloser Zellen, so dass es uns meines Erachtens sehr befremden müsste, wenn gerade in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs und des Leins eine solche Transmutation nicht stattfinden sollte.

Wie man aus den Tabellen ersieht, ist die Menge der Stärke in den Cotylen vergeilter gleichgrosser Keimpflänzchen der Kresse und des Rettigs sehr verschieden nach dem Alter, resp. der Temperatur, bei welcher dieselben cultivirt wurden. In gleichen Entwickelungsstadien waren die bei mittlerer Temperatur gezogenen am stärkereichsten.

Werden vergeilte Keimpflanzen dem Lichte ausgesetzt, so ergrünen sie bekanntlich um so schneller und intensiver, je jünger sie sind. (Famintzin, die Wirkung des Lichtes auf das Wachsen der keimenden Kresse. Mem. de l'Acad. de St. Pétersbourg, 8. 11—12. 1865.) Wurden die Pflänzchen erst dann in's Licht gebracht, als bei den Cotylen von 200—300 Individuen derselben Saat sich nur selten mehr Spuren von Stärke fanden, was stets nach vollendeter Keimung der Fall ist, so ergrünten bei vielen Pflänzchen die Keimblätter gar nicht mehr, bei den meisten nur sehr langsam u. unvollständig, nicht selten jedoch auch ziemlich intensiv; es blieben aber vorerst alle stärkeleer und die Pflänzchen starben oft, ohne sich weiter zu entwickeln, nach kürzerer oder längerer Zeit.*

Hinsichtlich ihrer weiteren Entwickelung ganz ähnlich verhalten sich Keimpflanzen, welche bei schwachem Lichte mit grünen Cotylen gezogen wurden.

Hat man sich durch Prüfung der Samenlappen von mindestens 100 solcher Pflänzchen gleicher Cultur und gleicher Entwickelung von dem Fehlen der Stärke überzeugt, so darf man sicher sein, dass die Chlorophyllkörner der übrigen, dem vollen Tageslichte ausgesetzten Schwesterpflanzen mindestens während 1—2 Tagen

---

* Werden Kress- und Rettigpflänzchen von anscheinend gleicher Entwickelung, welche aber bei verschiedenen Temperaturen gezogen wurden, und von denen die einen erst 4, die anderen aber bereits 20 Tage alt sind, an gleichem Orte ins Licht gesetzt, so ergrünen die ersteren stets auffallend früher als die letzteren.

stärkeleer bleiben. Diese Resultate sehe ich als einen Beweis dafür an, dass die autochthone Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern der Keimblätter von *Lepidium* u. *Raphanus* keine sehr rapide sei.

Der Grund, warum die Genesis der gefundenen Stärke in den Keimblättern der Kresse und des Rettigs bisher nicht erkannt wurde, ist, wie schon hervorgehoben, in der Voraussetzung begründet, dass unter ganz gleichen Bedingungen cultivirte und sich äusserlich als identisch repräsentirende Pflänzchen auch im Stärkegehalte ihrer Cotylen nicht differiren würden. Auch ich ging mit dieser irrigen Ueberzeugung an die Arbeit und wurde durch sie lange in peinlicher Unklarheit erhalten. Die thatsächlichen Verhältnisse klären sich jedoch an der Hand meiner zahlreichen Versuche durch folgende Erwägung auf:

Als Zellwandbildner dienen den Keimlingen der Kresse, des Rettigs, des Leins etc. die in den Cotylen aufgespeicherten fetten Oele. Es müssen diese vorerst in ein uns vielleicht noch unbekanntes Kohlenhydrat umgeformt werden. Es kann nun geschehen, dass diese Umbildung in eben dem Maasse erfolgt, als Bildung u. Wachsthum der Zellwände es erfordert; es kann aber auch sein, dass die Bedingungen für die Transmutation günstiger sind als für den Bau der Zellwände. Ob das Eine oder Andere der Fall ist, ist, wie die Versuche zeigen, offenbar theils von äusseren Bedingungen, theils von der speciellen Natur des betreffenden Pflanzenindividuums abhängig.

Werden Kresse- und Rettigpflänzchen, welche entweder im schwachen diffusen Tageslichte oder daneben im Dunkeln gezogen wurden, rechtzeitig dem vollen Tageslichte ausgesetzt, so zeigt sich nach 1—2 Tagen der Stärkegehalt ihrer Keimblätter den daneben eben so lange im Dunkeln gehaltenen Schwesterpflanzen gegenüber auffallend vermehrt. Es war dies bei den in einem kalten Raume cultivirten Pflanzen, deren Keimblätter relativ stärkearm sind, besonders auffallend.

Bei etwas flüchtiger Beurtheilung dieser Thatsache könnte man leicht zu dem voreiligen Schlusse geführt werden, dass dies eine Folge directer Assimilation von Kohlensäure sei.* Wie sehr man dabei fehl gehen würde, zeigt ein Parallelversuch über Kalilauge: Tabelle I. A. Sehr lehrreich und wohl jeden Zufall ausschliessend sind die in der Tabelle I. B. zusammengestellten Versuchsresultate: Die über Kalilauge im vollen Tageslichte gezogenen Pflänzchen waren ebenso stärkereich als die daneben im Freien cultivirten. Fast sämmtliche Cotylen wurden in beiden Fällen mit Jod dunkelbraun oder schwarz.

Diese leicht controllirbaren Thatsachen sind unwiderlegliche Beweise für die Behauptung, dass auch die Stärke, welche in den Samenlappen der ganz oder theilweise im vollen Tageslichte gezogenen Pflänzchen vor der vollendeten Keimung auftritt, nicht als Assimilations-, sondern als Umwandlungsproduct von schon vorhandenen Reservestoffen zu betrachten ist.

Dass diese Metamorphose nicht als directe Lichtwirkung aufzufassen sei, erhellt aus deren Stattfinden auch im Finstern. Während aber bei vergeilten Pflänzchen die eben gebildete Stärke unverzüglich mehr oder weniger vollständig in die hypocotylen Axentheile übergeführt und als Baustoff verwendet wird, speichert sich dieselbe in den im Lichte gezogenen Pflänzchen an ihrer Bildungsstätte in grosser Menge auf. Es ist dies eine nothwendige Folge der bekannten Thatsache, dass das Licht bei der grossen Mehrzahl der vegetabilischen Organismen hemmend einwirkt auf das Wachsthum und die Theilung der Zellen. (Famintzin, die Wirkung des Lichtes auf

---

*Bei der Methode vor und nach der Exposition nur das eine oder andere Blättchen zu untersuchen, liegt die Wahrscheinlichkeit einer Täuschung sehr nahe; ein Irrthum ist da sehr leicht möglich, ja ich möchte fast sagen, berechtigt.

die Zelltheilung. Melang. biolog. 13./15. März 1873.) Recht lehrreich sind in dieser Beziehung die in Tabelle I. A zusammengestellten Versuchsergebnisse. Die im Kalthause vom 23. Decbr. an im Finstern gezogenen Kressepflänzchen wurden am 7. Januar 10 Uhr Morgens in's Warmhaus übertragen und dort theils frei oder über Kalilauge dem Sonnenlichte exponirt, theils daneben am Fenster von einem Zinncylinder bedeckt. Ein Theil der Saat wurde, so lange die Gewächshäuser zugedeckt waren, von 4 Uhr Abends bis 9 Uhr früh in's Kalthaus zurückversetzt, die übrigen blieben bis zum Schlusse des Versuches, am 9. Januar 5 Uhr Abends, im Warmhause. Während im ersteren Falle die grösste Zahl der Cotylen mit Jod dunkelbraun bis schwarz wurde, war dies nur bei wenigen der insolirten, auch Nachts über im Warmhause verbliebenen Individuen der Fall. Die Pflänzchen unter dem Zinncylinder wurden endlich ganz entstärkt.

Da bei günstiger Temperatur die Keimung im Dunkeln sehr rasch erfolgt, so schien es mir a priori nicht sehr unwahrscheinlich, dass dabei auch mehr Oel in ein gelöstes Kohlenhydrat umgewandelt werde, als momentan zum Zellbau verwendet werden kann. Würden die Pflänzchen dann in einen kalten Raum, wo die Zellwandbildung nur langsam erfolgt, versetzt werden, so würde sich dieses Kohlenhydrat vielleicht als Stärke abscheiden. Diese Voraussetzung erwies sich jedoch, wie aus den Tabellen III. B. ersichtlich ist, als eine irrige.

Nach dem Gesagten kann es uns, wie ich glaube, nicht mehr befremden, dass bei frei oder über Kalilauge im vollen Tageslichte gezogenen Pflänzchen bezüglich ihres Stärkegehaltes nicht der mindeste Unterschied obwaltet.

Für die Pflanzenphysiologie im Allgemeinen und bei speciellen Versuchen insbesondere, wie z. B. theilweise bei den vorliegenden, ist die Entscheidung der Frage: wie gross muss die Lichtintensität sein, durch welche eine grüne Pflanze zu den einzelnen, von der Lichtwirkung unmittelbar bedingten Lebensfunctionen angeregt wird, von grosser Wichtigkeit.

Die geringste Lichtmenge, welche eine sichtliche Wirkung auf Pflanzen ausübt, macht sich meines Wissens geltend bei heliotropischen Organen. Kressen, Linsen und Bohnen, welche in einem Kasten gezogen werden, krümmen sich einer Spalte zu, durch welche nicht so viel Licht dringt, als zum Ergrünen der Blättchen nothwendig ist.

Es ist eine allgemein bekannte Erscheinung, dass auf Kosten von Reservestoffen wachsende Pflanzen bei schwacher Beleuchtung wohl ergrünen, aber einen Habitus annehmen, welcher dem von vollständig vergeilten Pflanzen mehr oder weniger ähnlich ist. Dass bei einer derartigen Lichtstärke die grünen Organe der betreffenden Pflanzen noch keine Kohlensäure zerlegen können, ist wohl von vornherein wahrscheinlich, wird auch allgemein behauptet*, ist aber nicht direct bewiesen. Die Frage, wie gross die Lichtintensität sein müsse, um den Normalhabitus der Pflanzen zu bewirken, ist eine noch offene, und in Anbetracht der Unvollkommenheit unserer Photometrie auch schwer zu beantworten. Nahe aber liegt die Vermuthung, dass die betreffende Lichtstärke mit jener zusammenfalle, durch welche die Pflanze befähigt wird, Kohlensäure zu zerlegen. Auch hierüber sind meines Wissens bisher noch keine directen Versuche gemacht worden.

Im Anschlusse an die Versuche, welche meiner Abhandlung über die Respiration der Landpflanzen zu Grunde liegen, war ich seither bestrebt, mich in der oben

---

*In einer mir erst nach Vollendung des Manuscriptes zur Kenntniss gekommenen Abhandlung giebt Pfeffer in wenigen Worten eine treffliche Uebersicht unserer bisherigen Kenntnisse über „die Production organischer Substanz in der Pflanze", in welcher auch das in Rede stehende Thema mit seltener Objectivität behandelt wird. Landw. Jahrb. von Nathusius u. Thiel. 3. 1. Hft.

angedeuteten Richtung zu orientiren. Die Methode für meine diesbezüglichen Versuche war durch folgendes Raisonnement bestimmt:

Werden Landpflanzen in eine sauerstofffreie Atmosphäre gebracht, so sterben sie nicht sofort, sondern schaffen sich die zu ihrer weiteren Lebensfunction unentbehrliche Kraft, wie dies zuerst von A. Mayer (Untersuchungen über die alkoholische Gährung, Pogg. Ann. 142. 393 und C.-Bl. 1871. 803) in so scharfsinniger Weise für die Gährungspilze erschlossen wurde, durch „innere Athmung." Bringt man grüne Pflanzen oder Pflanzentheile in eine mit Wasser gefüllte Röhre, und verdrängt dann das Wasser durch sauerstofffreies in Kölbchen aus Zink, Wasser und Schwefelsäure entwickeltes Wasserstoffgas, so wird durch eine eingeführte Phosphorkugel eine relativ nicht unbedeutende Menge von Sauerstoff indicirt. Dass dieses Gas aus dem Wasser der Röhre und nicht aus dem Blatte stammt oder mit dem Wasserstoffe eingeführt wurde, wird dadurch erwiesen, dass man einerseits mit Wasser ohne Blatt operirt, und andererseits das Wasser durch Quecksilber ersetzt. In der nun mit Wasserstoff und dem Versuchsobjecte gefüllten Röhre wird sodann durch geeignetes Neigen der letzteren ein Theil des Gases durch Quecksilber ersetzt und der aus dem Wasser in das Wasserstoffgas diffundirte Sauerstoff durch eine Phosphorkugel entfernt. Will man letzteres vermeiden, so darf man den Apparat vor Einführung der Phosphorkugel nur eine gewisse, durch die Art und Grösse des Pflanzentheiles, die Grösse der Röhre und die herrschende Temperatur bestimmte Zeit stehen lassen. Alsdann hebt man mittels eines geeigneten kleinen Glascylinders die Röhre aus der Quecksilberwanne und stellt den Apparat an einen beliebigen Ort.* Im directen Sonnenlichte beginnt die für die Anwesenheit von Sauerstoff charakteristische Rauchbildung schon nach 1—2 Minuten; bedeutend später, bisweilen erst nach 5—10 Minuten im hellen diffusen Tageslichte. Diese Rauchbildung unterblieb bei meinen Versuchen stets in der Mitte eines Zimmers, wo von einer das Auge selbst bei den feinsten Arbeiten anstrengenden Dunkelheit keine Rede sein konnte. Auch bei Versuchen mit Stämmchen von verschiedenen epidendritischen Laub- und Lebermoosen, welche „im tiefen Waldesdunkel" gewachsen waren, war das Resultat kein anderes. Dem entsprechend erfolgte in allen diesen Fällen eine Vergrösserung des Gasvolumens. Gegen den aus diesen Versuchen sich von selbst ergebenden Schluss, dass nämlich Licht von besagter Intensität die Pflanzen nicht befähige, Kohlensäure zu zerlegen, könnte man aber einwenden, dass sich dieselben in einer Mischung von Wasserstoff und (in unserem Falle von ihnen selbst bereiteter) Kohlensäure, einem solchen Lichte gegenüber vielleicht anders verhalten als unter

---

*Im Zusammenhange mit dem Obigen will ich über einige nachträgliche Versuche in Betreff der kohlensäurezersetzenden Kraft des blauen Lichtes durch grüne Pflanzen referiren.

Bei meinen Versuchen über die Respiration lebender Pflanzen in reinem Wasserstoffgase fand ich, dass Juglans-Blätter unter der Einwirkung von blauem Lichte nicht anders fungiren, als im vollkommenen Dunkel. Ich habe im vorigen Sommer diese Versuche in der oben beschriebenen Form wiederholt; die hierbei erhaltenen Resultate veranlassen mich, meine Ansicht theilweise zu modificiren.

Bei der spektroskopischen Untersuchung einer bestimmten Lösung von Kupferoxydammoniak gehen die Urtheile verschiedener Beobachter, ob bereits alles gelbe Licht vollständig absorbirt sei oder nicht, oft sogar ziemlich weit auseinander. Ich verfuhr daher bei der diesbezüglichen Prüfung so: Es wurde die Lösung in ein geschliffenes parallelepipedisches Fläschchen gefüllt und in ein anderes gleich grosses eine conc. Lösung von doppelt chroms. Kali. Erst dann, wenn bei abgehaltenem seitlichen Lichte das directe Sonnenlicht vollständig ausgelöscht wird, darf man überzeugt sein, dass die untersuchte Lösung bei der betreffenden Dicke der Schichte für rothes und gelbes Licht ganz impermeabel ist. Unter dem Einflusse derartigen Lichtes verhalten sich grüne Pflanzen der Kohlensäure gegenüber zweifellos so wie im Dunkeln. Auf Grundlage dieses Ergebnisses fällt es mir jedoch, besonders in Anbetracht des oben Vorgetragenen, nicht von Ferne ein, behaupten zu wollen, dass unter blauem Lichte gehöriger Intensität grüne Pflanzen der Fähigkeit entbehren, Kohlensäure zu zerlegen, zumal ja das Chlorophyll die Eigenschaft besitzt, in allen Theilen des Spectrums mit rothem Lichte zu fluoresciren.

normalen Verhältnissen, also in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Der directe Versuch beweist jedoch das Gegentheil. Schliesst man (in obiger Weise in Absorptionsröhren) möglichst gleiche Fiederblätter von Juglans in ganz gleiche Mengen atmosphärischer Luft oder bestimmter Mischungen von Wasserstoff und Sauerstoff ein und stellt die Apparate, die einen offen, die anderen daneben von einem undurchsichtigen Sturze bedeckt, im zerstreuten Tageslichte an einem solchen Orte auf, welcher für unser Auge noch mehr als genügend erleuchtet erscheint, so erfolgt in allen Röhren eine gleichmässige und endlich vollständige Consumtion des vorhandenen Sauerstoffes und sodann, und zwar fast überall gleichzeitig, eine Vergrösserung des Gasvolumens. Kleine Zeitdifferenzen in letzter Beziehung sind, wie eine grössere Versuchsreihe zeigt, nicht von der Beleuchtung, sondern von der Blattindividualität bedingt.

Eine im Allgemeinen und speciell für das dieser Abhandlung zu Grunde liegende Thema sehr wichtige Frage ist die: ob durch Kalilauge einem bestimmten Luftvolumen, welchem andauernd (in unserem Falle infolge des Respirationsprocesses) eine geringe Menge von Kohlensäure zugeführt wird, diese Kohlensäure alsbald entzogen wird, so dass von grünen Pflanzen selbst im Sonnenlichte keine Zerlegung derselben bewirkt werden kann?* Wäre dieses nicht der Fall, so könnte recht wohl von einer unter einem Glassturze abgesperrten grünen Pflanze bei günstiger Beleuchtung Stärke aus exspirirter Kohlensäure gebildet werden. Die grüne Pflanze hat eben, im Gegensatze zum Thiere, die wunderbare Fähigkeit, sich die zur Vollziehung ihrer Lebensfunctionen nöthige, bei der Athmung frei werdende Spannkraft aus ihren eigenen verbrauchten Körpertheilen wieder zu erzeugen.

Obige Frage beantwortet sich durch den Versuch, jedoch im bejahenden Sinne. Lässt man während der lebhaften Rauchentwickelung in die Röhren der oben beschriebenen Apparate ein Stückchen Kali** aufsteigen, so unterbleibt die Rauchbildung alsbald und beginnt gar nicht, wenn man dies gleich beim Beginne des Versuches thut.***

Nachdem wir uns im Vorstehenden über die zur Zerlegung der Kohlensäure nothwendige Lichtintensität genauer unterrichtet haben, können wir nun wieder zu unserem oben verlassenen Thema über den Einfluss des Lichtes verschiedener Intensität auf die Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse und des Rettigs zurückkehren.

Zieht man die Versuchspflänzchen an Stellen von verschiedener Beleuchtung, deren intensivste aber nicht hinreicht, die grünen Keimblätter zur Kohlensäurezerlegung zu befähigen, so fällt es vor Allem auf, dass die daneben gleichzeitig aber im Dunkeln gezogene Saat in ihrer Entwickelung auffallend voraus ist. Die Procentzahl der stärkereichen Exemplare war bei den in solchem Lichte gezogenen Kressepflänzchen stets namhaft grösser, als bei den ganz vergeilten.

---

*Die Behandlung dieser Frage an dieser Stelle dürfte durch die Methode ihrer Beantwortung gerechtfertigt sein.

**Das Emporsteigen der Kalilauge an der inneren Röhrenwand bis zu dem Versuchsobjecte wurde wie in anderen ähnlichen Fällen durch eine ringförmige Paraffinbrücke verhindert.

***Dieses Resultat hat mich recht überrascht. Ich hatte, und wie ich glaube, nicht ohne Grund vorausgesetzt, dass die von den grünen Pflanzen infolge der „inneren Athmung" entbundene Kohlensäure, theilweise wenigstens, alsogleich und jedenfalls früher, als bis dieselbe bis zur Kalilauge gesunken ist, zersetzt würde. Ich kann mir vorläufig das factische Gegentheil nur durch die Annahme erklären, dass bei meinen Versuchen sehr geringe Spuren von Kohlensäure mindestens in einer Wasserstoffatmosphäre nicht zerlegt werden. Ich verweise übrigens auf die zahlreichen Analysen, welche von BOUSSINGAULT, PFEFFER und mir gemacht worden sind. Nur in im Ganzen relativ seltenen Fällen wurde nach der Insolation grüner Blätter in einem bestimmten sauerstofffreien oder sauerstoffhaltigen Gasgemenge dieses frei von Kohlensäure gefunden. Sehr geringe Spuren von Kohlensäure sind übrigens bei der eudiometrischen Analyse gar nicht nachweisbar.

In meiner Abhandlung über die Respiration von Landpflanzen habe ich gezeigt, dass Juglans-Blätter in sauerstofffreier Luft unfähig sind, mittels Gaslicht Kohlensäure zu zersetzen. Dem kann ich als weiteres Versuchsresultat beifügen, dass die genannten Blätter, in atmosphärischer Luft eingeschlossen, unter Einwirkung obigen Lichtes so lange in normaler Weise respiriren, bis der vorhandene Sauerstoff verzehrt ist. Nachdem dies geschehen ist, erfolgt eine durch eingetretene innere Athmung bedingte Vergrösserung des Luftvolumens. In ganz gleicher Weise verhalten sich junge, im vollen Tageslichte gezogene Kressepflänzchen. *

Während der verflossenen Weihnachtsferien habe ich im vollständig verdunkelten chemischen Laboratorium jene Versuche gemacht, deren Resultate sich in der Tabelle II. verzeichnet finden. Sowie bei den meisten übrigen Culturen wurden die Kressepflänzchen auf Filz gezogen, welcher aber, um das Eintrocknen der Saat zu verhindern, mittels Kork auf Wasser in Porzellantassen schwimmend erhalten wurde. Rings um den 16 Cmtr. hohen Candelaber wurden vier solche Culturen aufgestellt; zwei blieben offen, zwei wurden von Gartentöpfen bedeckt. Bei einem von diesen wurde der Luftwechsel so viel als möglich gefördert, bei dem anderen gehemmt. Die Entfernung vom inneren, d. i. dem Candelaber zugewendeten Rande der Porzellantassen bis zur Basis der Schmetterlingsflamme betrug 15 Cmtr. Ein auf die Mitte des Filzes gelegter Thermometer zeigte in den offenen Gefässen eine constante Temperatur von 22° C. Im gelüfteten Topfe betrug die Temperatur 24°, im geschlossenen hingegen 31° C. Die hypocotylen Stengel der offen gezogenen Pflänzchen zeigten keine Spur einer Vergeilung; ihre Cotylen wurden mit Jod fast alle dunkelschwarz. Die unter den Töpfen gewachsenen Keimlinge waren in ihrer Entwickelung den offen cultivirten weit voraus und ihre Cotylen in einem Falle sogar vollständig stärkefrei.

Diese Ergebnisse bekräftigen unsere, aus den Resultaten der Culturversuche über Kalilauge im vollen Tageslichte gezogenen Schlüsse und lehren, dass sich Kressen mit normalem Habitus unter Einfluss eines Lichtes entwickeln, welches die Pflänzchen zur Zerlegung der Kohlensäure nicht befähigt.

Im Vorstehenden habe ich nur von den Versuchsresultaten mit Keimpflanzen der Kresse und des Rettigs gesprochen, jener von Linum jedoch mit keinem Worte gedacht. Der Grund hierfür ist sehr einfach. Von Keimblättern der zahlreichen Linum-Pflänzchen, welche ich bei sehr verschiedenen Temperaturen zog, blieben nach Behandlung mit Alkohol, Kalilauge, Essigsäure und Jodtinctur nur 3—4 p. c. mehr oder weniger blass, die übrigen färbten sich stets dunkelschwarz. Die Stärke erfüllt nicht nur das Mesophyll, sondern auch die Epidermiszellen der Keimblätter.

Auf mehrere im Obigen nur von Ferne tangirte Fragen hoffe ich ehethunlichst wieder zurückzukommen.

Durch die in vorliegender Abhandlung beschriebenen Versuche ist die Frage, zu deren Lösung dieselben gemacht wurden, in, wie ich glaube, bündiger und jeden Zweifel ausschliessender Weise beantwortet worden: Die in den Keimblättern junger Pflanzen der Kresse, des Rettigs und des Leins auftretende Stärke ist kein directes, durch unmittelbare Zerlegung von Kohlensäure gebildetes Assimilations-, sondern ein Umwandlungsproduct von bereits in ihnen vorhandener Reservenahrung. — Die speciellen Beweise für die Richtigkeit dieser Behauptung sind durch folgende Versuchsresultate geliefert:

1. Es erfolgt in den Cotylen der genannten Pflanzen auch Stärkebildung im Dunkeln.

---

* Es fällt mir natürlich nicht ein auf Grundlage dieser Thatsache behaupten zu wollen, dass grüne Pflanzen bei künstlicher Beleuchtung überhaupt Kohlensäure nicht zerlegen können.

2. In den Cotylen der im Dunkeln oder im schwachen Tageslichte gezogenen Keimpflanzen von Lepidium sativum und Raphanus sativus (Monatrettig) wird der Stärkegehalt allerdings sehr gesteigert, wenn die Keimpflänzchen rechtzeitig vor vollendeter Keimung dem vollen Tages- oder directen Sonnenlichte ausgesetzt werden; dies geschieht aber auch, wenn die Pflänzchen in kohlensäurefreier Luft insolirt werden.

3. Die Cotylen von Keimpflanzen, welche auf feuchtem Filze im directen Sonnenlichte über Kalilauge cultivirt werden, färben sich, rechtzeitig geerntet, mit Jod meist ganz schwarz.

Dass die Stärke in diesen Fällen nicht vielleicht durch Assimilation der von den Versuchspflanzen exspirirten Kohlensäure (vor deren Absorption seitens der Kalilauge) gebildet werden konnte, wird dadurch bewiesen, dass die Rauchbildung, welche erfolgt, wenn grüne Blätter mit einer Phosphorkugel auf Platindraht in reinem Wasserstoffgase eingeschlossen, dem vollen Tages- oder directen Sonnenlichte ausgesetzt werden, allsogleich nach Einlass von Kalilauge unterbleibt.

4. Keimblätter von Kresse- und Rettig-Pflänzchen, welche man im diffusen Tageslichte, durch dessen Intensität sie aber erwiesener Maassen zur Kohlensäurezerlegung nicht befähigt werden, gezogen hat, sind in gleichen Entwickelungsstadien viel stärkereicher, als die im Dunkeln gezogenen Schwesterpflanzen.

5. Bei Gaslicht können grüne Pflanzen die Kohlensäure nicht zerlegen. Keimblätter von Kressepflänzchen, welche bei Gaslicht cultivirt wurden, werden, rechtzeitig gesammelt, mit Jod ganz schwarz. Die hypocotylen Stengel der im Gaslichte gezogenen Pflänzchen zeigen keine Spur einer Vergeilung, ja sie sind im Gegentheile kürzer, als bei gleich alten und bei annähernd gleicher Temperatur an einem südseitigen Fenster cultivirten.

6. Dass die Cotylen der im Lichte gezogenen Keimpflanzen der Kresse und des Rettigs stärkereicher sind, als die der gleichzeitig bei gleicher Temperatur im Dunkeln gezogenen, ist offenbar durch die hemmende Wirkung des Lichtes auf die Zellwandbildung bedingt. Bei den etiolirten Pflanzen wird das aus dem vorhandenen Oele gebildete Kohlenhydrat in der Regel alsbald ganz od. theilweise als Baustoff verwendet, bei den im Lichte gezogenen hingegen vorläufig als Stärke deponirt.

7. Licht, welches zu schwach ist, um Chlorophyllbildung zu veranlassen, bewirkt schon heliotropische Krümmung. Die Lichtintensität, unter deren andauernder Einwirkung sich Keimpflanzen auf Kosten ihrer Reservestoffe habituell normal entwickeln können, ist geringer als die zur Zerlegung von Kohlensäure durch grüne Blätter erforderliche. (Forts. folgt.)

## Technische Notizen.

**Petroleumproduction in Russland.** Die reichsten Naphtaquellen Russlands befinden sich auf der Balachan'schen Ebene, welche durchschnittlich 14 Mill. Pud Naphta im Jahre liefern. Nächst dieser Gegend ist die Insel Tschemken besonders reich an Naphtaquellen. Es unterliegt überdies keinem Zweifel, dass bald noch neue Quellen werden aufgefunden werden und die jährliche Production noch bedeutend gesteigert werden kann. Zur Zeit bestehen in Baku 109 Petroleum-Raffinerien, welche jährlich 2 Mill. Pud Petroleum liefern — $^1/_9$ des Gesammt-Consums an Petroleum in Russland. Der Preis für 1 Pud gereinigten Petroleums nach Abzug des Werthes der Rückstände stellt sich in Baku auf 1 Rubel 19 Kopeken und in Petersburg auf 1 Rub. 50 Kop. (Oesterr. Ztschr. **23.** 91.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

May 12

**№ 15.** **Chemisches** **14. April 1875.**

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst System. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

## REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

## Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs u. des Leins, von Jos. Boehm. (Schluss folgt.) — Kleine Mittheil. — Technische Notizen.

# Wochenbericht.

## 1. Allgemeines und Physikalisches.

**O. Hesse,** Ueber das *Verhalten der Lösungen einiger Substanzen zu polarisirtem Lichte*: Rohrzucker, Milchzucker, Glykose, Honigzucker, Traubenzucker, Stärkezucker, Salicinzucker, Amygdalinzucker, Phloridzinzucker, Salicin, Phloridzin, Phloretin, Campher, Weinsäure, Chinasäure, Santonin, Dichlorsantonin, Santoninsäure, santonins. Natrium. (Ann. Chem. Pharm. **176.** 89.)

**H. W. Vogel,** Beschreibung eines höchst einfachen *Apparates, um das Spectrum zu photographiren.* (Pogg. Ann. **154.** 306.)

**G. Baumgartner,** Eine Bemerkung zu dem Aufsatze von Edlund: Ueber das *Wesen der Elektricität.* (Pogg. Ann. **154.** 305.)

**W. A. Nippoldt,** Ueber die Wahl des *Querschnittes von Blitzableitern.* (Pogg. Ann. 154. 299.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**Becquerel,** Ueber die *elektrocapillaren Wirkungen* und die Intensität der dabei in Thätigkeit tretenden Kräfte. 4. Abhandl. (C. r. **80.** 585.)

**H. Schiff,** *Berechnung der Kohlenstoffprocente älterer Analysen durch Correction.* Um ältere Analysen, welche auf Grund früherer Kohlenstoffatomgewichte berechnet worden sind, zu corrigiren, geht Vf. folgendermaassen zu Werke. Mit C = 75,854 (Lieb. u. Redt.) enthielte die Kohlensäure 27,5 p. c. C, während die mit C = 75 nur 27,27 p. c. C. enthält. In Kohlenstoffprocenten, welche mit C = 75,854 berechnet wurden, entspricht also je 27,5 Theilen Kohlenstoff eine Quantität $CO_2$, welche mit C = 75 nur auf je 27,27 Thle. Kohlenstoff geführt hätte. Hieraus ergiebt sich für die Beziehung zwischen den früher berechneten (= carb.) und den corrigirten (= carb. corr.) Kohlenstoffprocenten die Proportion:

carb.: carb. corr. = 27,5 : 27,27

und daraus die Formel:

log. carb. corr. = log. carb. — 0,00357.

Mit dem Atomgewichte C = 76,438 (Berz.) enthielte die Kohlensäure 27,65 p. c. C. Für die Correction gelangen wir also zur Proportion:

carb.: carb. corr. = 27,65 : 27,27

und daraus zur Formel:

log. carb. corr. = log. carb. — 0,00598.

(Ber. Chem. Ges. **8.** 72.)

**H. Schröder,** *Dissociationserscheinung an der Spaltungsfläche krystallisirter Hydrate.* Vf. hat wiederholt beobachtet, dass Vitriol und Doppelvitriol u. andere Hydrate beim Zerreiben immer ein mehr oder weniger feuchtes Pulver geben und dass überhaupt die frische Spaltungsfläche oder Bruchfläche aller Krystalle, welche Krystallwasser enthalten, sich mehr oder weniger feucht erweist. Dem entsprechend reagiren auch solche Flächen auf

Lackmus, und zwar bei den Sulphaten der schweren Metalle sauer, bei Soda alkalisch. Vf. führt verschiedene Gründe an, welche nicht gestatten, diese Erscheinung auf die Wirkung eingeschlossenen Krystallwassers zurückzuführen, wonach er als Ursache derselben eine Dissociation der krystallisirten Hydrate im Augenblicke der Spaltung annimmt. Hierfür sprechen insbesondere folgende Thatsachen. Der Eisenvitriol und die Doppelvitriole des Eisens zeigen das Feuchtsein und die saure Reaction der frischen Bruchfläche in ganz besonders auffallendem Grade. Es ist nicht wohl anzunehmen, dass gerade die Eisenvitriole regelmässig mehr Mutterlauge einschliessen als andere Vitriole. Es beruht dies vielmehr wohl auf dem Umstande, dass das Eisenoxydul der frischen und feuchten Bruchfläche sich rasch höher oxydirt, und dass infolge dessen das frei gewordene Wasser nicht sofort wieder von dem Pulver aufgenommen werden kann. Für eine solche Dissociation spricht auch die bekannte Beobachtung Faraday's (Pogg. Ann. **33**. 186), dass manche Hydrate, z. B. krystallisirte Soda, Glaubersalz und Natriumphosphat, nicht verwittern, wenn die Krystalle nicht verletzt werden; dass sie dagegen sofort zu verwittern beginnen, wenn die Krystalle geritzt werden, und zwar nur an der geritzten Stelle. (Ber. Chem. Ges. **8**. 196.)

**H. Schröder,** Untersuchungen über die *Volumconstitution fester Körper.* (Forts. von C.-Bl. 1874. 657): 13. Ueber die Volumconstitution der Formiate: Blei- und Bariumformiat. Kalkformiat, Strontium-, Zink- und Kupferformiat. (Ber. Chem. Ges. **8**. 199.)

**F. Wibel,** Die Ursache des *Leuchtens und Nichtleuchtens kohlenstoffhaltiger Flammen.* Knapp hat vor einiger Zeit gezeigt (C.-Bl. 1870. 386), dass man die Flamme des Bunsen'schen Brenners ebenso wie durch Luft auch durch Stickstoff, Salzsäure und Kohlensäure entleuchten könne. Blochmann hat später das Gleiche für Kohlenoxyd und Wasserstoff dargethan und endlich zeigte Sandow in dem naturwissenschaftlichen Vereine zu Hamburg (wie Vf. mittheilt), dass auch Wasserdampf dieselbe Wirkung hervorbringe. Die Knapp'schen Beobachtungen haben eine verschiedene Deutung erfahren. Die Einen, und darunter Knapp selbst, erkennen in ihnen eine einfache Bestätigung der Frankland'schen Hypothese (C.-Bl. 1867. 1053; 1870. 208), dass das Leuchten von dem Dichtigkeitszustande der betr. Gase, resp. also von den Druckverhältnissen in der Flamme abhänge. Die Anderen, wie z. B. Blochmann, sehen die Verdünnung nur insofern als Ursache der Entleuchtung an, als eben auf der Flächeneinheit der entleuchteten Flamme eine relativ geringere Menge brennbarer Bestandtheile zur Verbrennung gelangt, d. h. also ein relativer Ueberschuss des von aussen zutretenden Sauerstoffgases besteht. In der Bunsen'schen Flamme werde diese Verdünnung ausser durch den Stickstoff der Luft auch durch die in der inneren Verbrennungszone gebildeten Kohlenoxyd- und Wassergase bewerkstelligt. Im Wesentlichen nähert sich offenbar die letztere Erklärung der früheren „Oxydationstheorie." — Von dem Gedanken ausgehend, dass für die Vorgänge im Innern einer Flamme jedenfalls auch die Temperatur derselben von bedeutendem Einflusse sei, und dass bei der Entleuchtung nach obigen Versuchen zweifellos eine starke Abkühlung, resp. Wärmebindung durch das indifferente Gas einträte, auf welche bisher noch wenig experimentelle Rücksicht genommen wurde, gelangte Vf. zu Beobachtungen, welche zeigten, dass es durch eine einfache Erhitzung der Brennerröhre möglich ist, die nach Knapp entleuchteten Flammen sofort wieder leuchtend zu machen. Er führte die Versuche sehr einfach in der Weise aus, dass er einen gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner unten bis auf eine Oeffnung schloss, dann eine 8—10 Cmtr. lange Röhre von Platin aufsetzte, das zur oberen Oeffnung dieser Röhre ausströmende Gas anzündete, darauf durch Zuführung eines indifferenten Gases entleuchtete und endlich die Platinröhre von aussen erhitzte, worauf sofort die entleuchtete Flamme wieder leuchtend wurde. Aus diesen Versuchen leitet Vf. folgende Schlussfolgerungen ab: 1. Das Entleuchten der Flammen nach Knapp kann nicht in einer Verdünnung der Gase, weder im Sinne Frankland's noch Blochmann's, begründet sein, denn in obigen Versuchen wäre eine solche Verdünnung durch das Erhitzen jedenfalls noch gesteigert, und dennoch ist ein Leuchten eingetreten. 2. Dieses Entleuchten in den Knapp'schen Versuchen wie bei dem einfachen Bunsen'schen Brenner beruht vielmehr auf der Abkühlung des Flammeninneren durch die eintretenden Gase [eine Ursache, die übrigens auch Knapp als mitwirkend anführt a. a. O.]. Erhitzt man letztere, so werden die Flammen leuchtend. Eine höchst bemerkenswerthe Stütze für diese zwei Punkte findet Vf. ferner in dem eigenthümlichen Verhalten der Flamme aus Leuchtgas und Sauerstoff. Einerseits ist sie äusserst schwer, nur bei sehr starken Sauerstoffgasströme und mit Anwendung eines abkühlenden Drahtnetzes zu entleuchten, und andererseits bietet sie bei geeigneter Vorrichtung gerade eine intensive Lichtquelle. Beides beweist doch wohl, dass bei der Entleuchtung weder Verdünnung noch Oxydation ursächlich wirksam sein können. 3. Das Leuchten einer Flamme aus kohlenstoffhaltigem Materialien ist daher ceteris paribus abhängig von der im Inneren herrschenden Temperatur, welche diejenigen chemischen Zersetzungs- und Verbindungsprocesse ermöglicht, aus denen der eigentlich leuchtende Körper hervorgeht. 4. Bei einem gewöhnlichen Leuchtmaterial, das eben seiner Constitution gemäss derartige Processe gestattet u. also überhaupt leuchten kann, wird das Leuchten dadurch hervorgerufen, dass die von unten aufsteigenden mehr oder minder kalten Gase und Dämpfe durch die in der äusseren Verbrennungszone erzeugte

Wärme hinreichend erhitzt werden, um jene Umgestaltung zu erleiden. Einfache und sprechende Beispiele einer solchen inneren Erhitzung der Flamme sind z. B. die Flammen des Arsen- und Antimonwasserstoffes, in deren dunklem Theile bekanntlich die Dämpfe selbst bereits in Metall und Wasserstoff zersetzt sind. Auch die noch von Blochmann als „unerklärlich" bezeichnete Aethylenflamme z. B. dürfte in dieser Weise leicht und gut erklärt sein. 5. Die Hauptstreitfrage, ob in unseren gewöhnlichen Leuchtflammen Kohlenstoff (Davy) oder dichte Kohlenwasserstoffe (Frankland) die eigentlich leuchtenden Körper seien, wird zwar durch vorstehende Punkte nicht berührt; allein offenbar können die Knapp'schen Versuche nun nicht mehr als directe Belege gegen die Davy'sche Hypothese geltend gemacht werden, da es sich ja auch bei der Bunsen'schen Flamme gar nicht mehr um eine Entleuchtung durch Oxydation handelt. (Ber. Chem. Ges. 8. 226.)

## 4. Organische Chemie.

**Flawitzky,** Ueber das *Amylen*, welches sich bei der Einwirkung von *Kaliumhydroxyd auf Jodamyl* bildet und bei 25° siedet. Obgleich der Alkohol und das Jodür dieses Amylens sich als vollständig identisch erwiesen mit den aus dem gewöhnlichen Amylen (Siedep. + 35°) erhaltenen Verbindungen, und obgleich bei der Oxydation beider Alkokole dieselben Producte erhalten wurden (Aceton und Essigsäure), so sind dennoch beide Amylene verschieden. Das aus dem Amylen (Siedep. 25°) erhaltene Amylenglykol siedet bei 206° (das gewöhnliche Amylenglykol bei 177°). Bei der Oxydation des Amylenglykols erhielt Vf. die *α-Oxyvaleriansäure* (aber nicht die Butyllactinsäure). Wenn man Jodwasserstoffsäure zum neuen Amylen hinzufügt, so kann man mittels Kaliumhydroxyd gewöhnliches Amylen abscheiden, das bei 35—36° siedet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Structur, die dem gewöhnlichen Amylen zugeschrieben wurde, demjenigen gehört, das bei 25° siedet und dass das gewöhnliche Amylen Trimethyläthylen ist. Das Amylenhydrat Wurtz's ist der tertiäre Alkohol, der von Popoff erhalten wurde.

**A. Buttlerow** bemerkt hierzu, dass nach einigen Untersuchungen, die in seinem Laboratorium ausgeführt wurden, das Amylen aus dem tertiären Amylalkohol (das Amylen Ermaloeff's) sich scheinbar als identisch mit dem gewöhnlichen Amylen erweist, was mit der oben angeführten Meinung Flawitzky's übereinstimmt. Andererseits unterscheidet sich das Diamylen, aus dem bei 25° siedenden Amylen erhalten, nicht von dem gewöhnlichen Diamylen. (Ber. Chem. Ges. 8. 264.)

**Ph. Benson,** Ueber die Einwirkung von *wasserfreiem Aether auf Titantetrachlorid.* Mischt man gleiche Moleküle beider Körper, so tritt eine lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit wird dunkelbraun und syrupartig. Bei fractionirter Destillation geht zwischen 105 u. 120° ein gelbliches Oel über, welches zu einer bernsteingelben, zwischen 42 und 45° schmelzenden Krystallmasse von der Formel $TiCl_4(C_4H_{10})O$ erstarrt. Zwischen 135—145° destillirt unverändertes Titanchlorid und zwischen 160 und 172° geht ein gelbliches, leicht bewegliches Oel über, welches beim Abkühlen Krystalle von 76—78° Schmelzp. und 186—188° Siedep. absetzt. Diese haben die Zusammensetzung eines Titanäthyltrichlorhydrins, $TiCl_3(C_2H_5O)$. (Chem. N. 31. 65.)

**Petrieff** und **Eghis,** Ueber *Bromoxybuttersäure*, $C_4H_7BrO_3$. Dieselbe wurde durch Einwirkung von Aetzbaryt auf Dibrombuttersäure erhalten. Sie schmilzt bei 100—102°. Mit Silberoxyd giebt sie ein gut krystallisirendes Silbersalz, $AgC_4H_7O_4$, der *Dioxybuttersäure.* Durch Schwefelwasserstoff kann die freie Säure als dickes, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Oel abgeschieden werden. Die Salze dieser Säure, mit Ausnahme derjenigen der Alkalien, krystallisiren gut. Bei längerem Einwirken von Silberoxyd auf Dibrombuttersäure bildet sich neben der Dioxybuttersäure auch Oxalsäure. Cyankalium u. der Aethyläther der Dibrombuttersäure geben eine schwere Flüssigkeit von aromatischem, fruchtähnlichem Geruche. Die Verbindung scheint, nach den Zersetzungsproducten zu urtheilen, Bromcyanbuttersäure zu sein. Wird sie mit Calciumhydrat behandelt, so erhält man eine Säure von der Zusammensetzung $C_5H_8O_5$ *(Oxypyroweinsäure).* (Ber. Chem. Ges. 1. 265.)

**A. Sagumeni,** Ueber *Diäthylcarbobenzonsäure.* So nennt Vf. die von Limpricht und Schwanert durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Desoxybenzoin erhaltene Säure, $C_{18}H_{18}O_2$; dieselbe bildet Aether und Salze und kann ohne Zersetzung destillirt werden. Wendet man statt des Aethylalkohols normalen Propylalkohol und Kaliumhydroxyd an, so erhält man zwei *Dipropylcarbobenzonsäuren*, $C_{20}H_{22}O_2$. Die eine dieser Säuren krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 139°, 1 Thl. löst sich in 5 Thln. 95 procent. Alkohol. Die zweite krystallisirt in Oktaëdern schon bei 90°, 1 Thl. löst sich in der halben Menge Alkohol. Isopropylalkohol und KHO wirken nicht auf Desoxybenzoin, auch nicht beim Erhitzen auf 75°. Isobutylalkohol und KHO geben bei 140—142° *Diisobutylcarbobenzonsäure*, $C_{22}H_{26}O_2$ rhombische Blättchen, 1 Thl. löst sich in 20 Thln. siedenden Alkohols, Schmelzp. 148°). Amylalkohol und KHO wirken schon bei 134—136° auf Desoxybenzoin ein, man erhält *Diamylcarbobenzonsäure*, $C_{24}H_{30}O_2$, in dünnen langen Nadeln. 1 Thl. löst sich in 28,5 Thln.

Alkohol (Schmelzp. bei 160°). Beim Nitriren der Diäthylcarbobenzonsäure erhält man eine krystallisirte und eine harzige Masse. Die neue Säure krystallisirt in langen flachen Nadeln, 1 Thl. löst sich in 26 Thln. Alkohol, sie schmilzt bei 155—156°, ihre Zusammensetzung ist $C_{18}H_{16}(NO_2)_2O_2$. Die Säure sowohl, als auch die harzige Masse werden durch Sn u. Salzsäure reducirt. Auch beim Nitriren der in Blättchen krystallisirenden Dipropylcarbobenzonsäure erhält man ein krystallinisches u. ein harziges Product. Die Krystalle $C_{20}H_{20}(NO_2)_2O_2$ schmelzen bei 176°, ein Theil derselben löst sich in 70 Thln. Alkohol. Beide Nitroverbindungen können reducirt werden und geben basische Verbindungen, deren Zusammensetzung mit der des Chinins übereinstimmt. Beim Nitriren der oktaëdrischen Dipropylcarbobenzonsäure erhielt Vf. keine krystallinische Verbindung. Das Product war eine harzige Masse, auf welche reducirende Mittel einwirkten. Beim Erhitzen des Kalisalzes der Diäthylcarbobenzonsäure mit einem Ueberschusse von Kaliumhydrat bei 200—220° scheidet sich Wasserstoff aus, während die alkalische Masse zwei Säuren enthält, die Benzoësäure und die Diäthylbenzoësäure. Diese Untersuchungen werden sich meistens auf Ketone und verschiedene Alkohole erstrecken. (Ber. Chem. Ges. 8. 265.)

**Ad. Claus** und **Dörrenberg**, Einwirkung von *Anilin auf Dichlorhydrin*. Hierdurch erhielten die Vff. nach der Gleichung

$$C_3H_6(Cl_2)O + H(C_6H_7N) = C_3H_6(C_6H_6N)_2O + 2(C_6H_7N.HCl)$$

eine zweifach phenylirte Base, welche sie *Dianilinhydrin* od. *Diphenylamidohydrin* nennen. Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol lange weisse Nadeln, giebt mit verdünnten Säuren eine Lösung, welche sich aber beim Erwärmen zersetzt. (Ber Chem. Ges. 8. 242.)

**H. Heyne**, Einwirkung der *Salzsäure auf Ketone* und *Bildung des Triphenylbenzols*. Bei der Darstellung des Triphenylbenzols nach Engler und Bertholo (C.-Bl. 1874. 675) färbt und erhitzt sich das Acetophenon während des Einleitens der Salzsäure; doch zerfällt ein nur bis zur Sättigung mit HCl behandeltes Acetophenon unter gewöhnlichen Umständen weder in Triphenylbenzol noch in andere Condensationsproducte. Dagegen tritt die Reaction ein, wenn die Salzsäure im Ueberschusse ist. Dieses Verhalten erklärt sich, wenn man eine Verbindung beider Körper annimmt, welche als ein *Phenylchloräthylalkohol* aufzufassen wäre, auf den die überschüssige Salzsäure wasserentziehend wirkt nach

$$C_6H_5COCH_3 + HCl = C_6H_5C\langle^{OH}_{Cl}CH_3$$

$$C_6H_5C\langle^{OH}_{Cl}CH_3 + HCl = C_6H_5C\langle^{Cl}_{Cl}CH_3 + H_2O,$$

$$3\,C_6H_5CCl_2CH_3 = [C_6H_5C.CH]_3 + 6\,HCl.$$

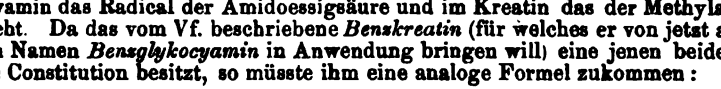
Das Chlorid, welches als ein *Dichloräthylbenzol* angesehen werden kann, zerfällt wahrscheinlich sehr leicht oder sofort in 2 Mol. HCl und 1 Mol. Triphenylbenzol. (Ber. Chem Ges. 8. 230.)

**Aug. Laubenheimer**, Ueber eine *Reaction des Phenanthrenchinons*. Versetzt man 5 C.-C. einer Lösung von 0,5 Grm. Phenanthrenchinon in 100 C.-C. Eisessig mit etwa 1 C.-C. Toluol und tröpfelt unter Abkühlen und Umschütteln 4 C.-C. conc. Schwefelsäure zu, so entsteht eine blaugrün gefärbte Flüssigkeit. Giesst man nach einigen Minuten etwas davon in Wasser und schüttelt die blauviolette trübe Flüssigkeit mit Aether, so färbt sich dieser intensiv rothviolet. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich und tritt selbst bei Anwendung von nur einem Tropfen der Lösung von 0,5 Grm. Phenanthrenchinon in 100 C.-C. Eisessig (etwa $^1/_8$ Mgrm. Phenanthrenchinon) noch deutlich ein. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt der Farbstoff als schwarze Masse, die nur in dünnen Schichten das Licht mit indigoblauer Farbe durchlässt. Auch gegen Alkalien ist dieser Körper beständig Er löst sich in Alkohol, nicht in Wasser. Verwendet man bei der beschriebenen Reaction Xylol (Sdp. 136—140°) statt Toluol, so entsteht ein Körper, der sich in Aether mit intensiv kirschrother Farbe löst. Wahrscheinlich findet hier eine ähnliche Reaction Statt, wie sie Baeyer bei Behandlung eines Gemenges von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aldehyden mit Wasser entziehenden Agentien beobachtete. (Ber. Chem. Ges. 8. 224.)

**Aug. Laubenheimer** u. **G. Körner**, Ueber *Chlornitroanilin*. Wird Dichlornitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 200° erhitzt und das Reactionsproduct mit rauchender Salzsäure versetzt, so erhält man auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol die Zusammensetzung und Eigenschaften des Chlornitroanilins, $C_6H_3Cl(NO_2)NH_2$, zeigt. Dasselbe krystallisirt in kleinen orangefarbenen Nadeln oder auch in 1 Mmtr. dicken Prismen, löst sich leicht in absolutem Alkohol, wenig in kaltem Wasser, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 118,5°. Dieselbe Verbindung wird von Körner (Gazz. chim. ital. 1874. 373) beschrieben, der sie auf die gleiche Weise darstellte. Nur in Bezug auf den Schmelzpunkt weichen dessen Angaben (116,4°) ein wenig ab. (Ber. Chem. Ges. 8. 224.)

**P. Griess**, Ueber *kreatinartige Verbindungen* aus der aromatischen Gruppe. Nach Kolbe sind das Glykocyamin und das Kreatin als einfache Substitutionsproducte des Harn-

stoffes zu betrachten, indem an Stelle eines typischen Wasserstoffatomes des letzteren in Glykocyamin das Radical der Amidoessigsäure und im Kreatin das der Methylamidoessigsäure steht. Da das vom Vf. beschriebene *Benzkreatin* (für welches er von jetzt ab den passenderen Namen *Benzglykocyamin* in Anwendung bringen will) eine jenen beiden Körpern ähnliche Constitution besitzt, so müsste ihm eine analoge Formel zukommen:



Glykocyamin Kreatin Benzglykocyamin

wonach es als ein Harnstoff erscheinen würde, in welchem 1 H durch das Radical Amidobenzoxyl (und zwar Metamidobenzoxyl) vertreten wäre. Um diese Ansicht zu prüfen, hat Vf. mit Erfolg versucht, für 1 Atom Wasserstoff im Harnstoffe wirklich das Radical der Metamidobenzoëssäure einzuführen (durch Behandlung von aus Metanitrobenzoxylchlorid u. Harnstoff dargestellten Metanitrobenzoxylharnstoff mit Schwefelammonium) und dadurch einen *Metamidobenzoylharnstoff* darzustellen. Doch erwies sich derselbe nicht als identisch mit dem gleich zusammengesetzten Benzglykocyamin, weswegen ihm auch nicht die obige Formel, sondern vielmehr $CO.H_3.C_6H_4(H_2N)CO.N_2$ gegeben wurde. (Ber. Chem. Ges. **8**. 221.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**H. Zenger**, *Jod und Brom in den Süsswasserpflanzen.* Schon i. J. 1862 hat Pettek die Asche der Cladophora glomerata auf Jod untersucht und dasselbe qualitativ nachgewiesen. Später hat Jessler (Wittst. Vierteljahrschr. **12**. 279) die Asche der Pflanze quantitativ analysirt und berechnet, dass 1 Pfd. bayer. (18²/₃ Unzen) der trocknen Alge 0,23431 Gran, mithin 1 Ctr. 23,431 Gran Jod liefert. Nach der Analyse des Vf.'s beträgt der Gehalt der Pflanze an Asche 52,850 p. c. und in 1 Ctr. Asche befinden sich 21,5 Grm. Jod und 8,5 Grm. Brom. Der grosse Aschengehalt besteht hauptsächlich in Kalk. Vf. glaubt nach seinen bisherigen Erfahrungen behaupten zu dürfen, dass das Jod und auch das Brom in den Binnenwasserpflanzen in einer bis jetzt kaum geahnten Verbreitung vorkommt, ja dass beide Körper mit Bestimmtheit auch in den Landpflanzen nachgewiesen werden können. Bei der ungeheueren Verbreitung der Binnenwasserpflanzen ist es leicht möglich, dass die Gewinnung des Jods daraus zu einem Zweige der chemischen Industrie erwachsen kann. Vf. wird seine Untersuchungen nach dieser Richtung fortsetzen. Gegenwärtig hat er eine andere Wasserpflanze, die Lemna minor, in Arbeit, und auch in ihr hat er bereits Jod in bedeutender Menge, namentlich aber Brom aufgefunden. (Arch. Pharm. [3] **6**. 137.)

**Caseneuve**, Ueber das *Pterocarpin*, einen neuen *krystallinischen Stoff aus dem Sandelholze.* Um diesen Stoff darzustellen, erfährt man auf folgende Weise: Das rothe zerkleinerte Sandelholz wird mit dem vierten Theile seines Gewichtes gelöschtem Kalke u. etwas Wasser gemischt, auf dem Wasserbade eingetrocknet und mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen. Der Aether löst den neuen Körper auf und lässt ihn nach Verdunsten in krystallinischer Form zurück; man reinigt ihn durch Krystallisation aus siedendem Alkohol. Das Pterocarpin bildet seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind, dagegen sich in Aether und besonders in Chloroform leichter lösen. Es ist der Formel $C_{12}H_{10}O_3$ entsprechend zusammengesetzt. Conc. Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe; Salpetersäure mit smaragdgrüner Färbung. Das Pterocarpin scheint ein Glykosid zu sein u. durch Kochen mit verdünnten Säuren sich in Zucker u. einen anderen Körper zu spalten. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **23**. 97; Ber. Ch. Ges. **8**. 1798.)

**Ralfe**, Ueber die *Abscheidung freier Säuren aus dem alkalisch reagirenden Blute.* Leitet man durch eine Lösung von doppeltkohlens. Natron und gewöhnlichem phosphors. Natron, die sich in einer U-förmigen Röhre befindet, einen schwachen galvanischen Strom, so tritt am positiven Pole saure Reaction auf durch Bildung von saurem phosphors. Natron, während am negativen die alkalische Reaction zunimmt. Die Zersetzung wird durch die Gleichung $NaHCO_3 + Na_2HPO_4 = Na_2CO_3 + NaH_2PO_4$ ausgedrückt und würde die saure Reaction des Harns erklären. Zersetzt man statt des oben angegebenen Gemisches eine Lösung von doppelt kohlens. Natron u. Kochsalz, so tritt am positiven Pole Salzsäure auf, während wieder am negativen die alkalische Reaction zunimmt nach der Gleichung: $NaHCO_3 + NaCl = Na_2CO_3 + HCl$. Dies wäre das Schema für die Absonderung der Salzsäure im Magen. (Med. C.-Bl. 1875. 182.)

**Laborde**, Neue Untersuchungen über *freie Säure des Magensaftes.* Zur Entscheidung der Frage, ob Milchsäure oder Salzsäure die saure Reaction des Magensaftes bewirkt (vgl. Maly, C.-Bl. 1874. 668) hat Vf. drei Methoden angewendet: Die Einwirkung auf Stärke, auf Rohrzucker und auf ein Gemisch von Bleisuperoxyd und Anilin.

I. 15 C.-C. eines Gemisches von Wasser u. Salzsäure mit einem Gehalte von 1 p. m. HCl 2 Stunden lang mit Amylum bei 155° erhitzt, führen dasselbe vollständig in Traubenzucker

und Dextrin über und zwar gehen 64 p. c. in Zucker und 36 in Dextrin über. Die Flüssigkeit giebt keine Spur von Jodreaction. Ebenso ist die Umwandlung noch vollständig bei $^1/_2$, ja $^1/_4$ p. m., nie wird weniger Zucker gebildet. 15 C.-C. Magensaft vom Hunde, deutlich, obwohl nicht stark sauer, ebenso behandelt, gaben nur Spuren von Zucker u. Dextrin, der grösste Theil des Amylums blieb ganz unverwandelt. Derselbe Magensaft mit 3 Mgrm. Salzsäure bewirkte eine vollständige Umwandlung des Amylums.

II. In ähnlicher Weise werden von 0,05 Rohrzucker mit 55 C.-C. Wasser und 5 Mgrm. Salzsäure — 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht — 74 p. c. in Traubenzucker übergeführt, bei Anwendung von Milchsäure (11,2 Mgrm.) nur 34 p. c., von Magensaft 38 p. c. Fügt man zum Magensaft Salzsäure hinzu, wenn auch nur Spuren, so steigt die Procentzahl bedeutend.

III. Stellt man verdünnte Lösungen von Salzsäure, Milchsäure und Magensaft her, setzt dazu einige C.-C. einer verdünnten Lösung von schwefels. Anilin und alsdann etwas Bleisuperoxyd, so tritt im ersten Falle eine dunkelmahagonibraune Färbung ein, im zweiten und dritten eine weinrothe, nur wenig in's Violette ziehende; sie wird sofort braun, sobald man eine Spur Salzsäure zusetzt. Vf. schliesst, dass die Säure des Magensaftes nicht Salzsäure ist, die auch nicht spurweise vorkommt, dass sie vielmehr höchst wahrscheinlich Milchsäure ist. (Med. C.-Bl. 1875. 185.)

**David,** Ueber einen *eigenthümlichen pathologischen Harn.* Vf. hatte Gelegenheit, einen Harn zu beobachten, welcher die Fehling'sche Flüssigkeit reducirte, ohne doch die Polarisationsebene abzulenken. Er suchte den dieses Verhalten bedingenden Bestandtheil zu isoliren. 500 C.-C. frischer Harn wurden mit 100 C.-C. conc. Lösung von basisch essigs. Blei gefällt, wodurch ein Niederschlag A entstand, der die Urate, Chloride und Phosphate enthielt. Die filtrirte Lösung wurde dann mit soviel Ammoniak versetzt, dass diese Menge nicht völlig ausreichte, um alles in der Lösung enthaltene Bleioxyd zu fällen. Es entstand ein neuer Niederschlag B, welcher, wenn Zucker vorhanden gewesen wäre, diesen hätte enthalten müssen. Doch war dies nicht der Fall. Endlich wurde das Filtrat hiervon einen Tag lang ruhig bei Seite gestellt, worauf nach Ablauf dieser Zeit ein fleischrother Niederschlag C entstanden war und dieser enthielt den fraglichen Körper. Der Niederschlag wurde von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und mit destillirtem Wasser digerirt. Das Blei wurde durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden und die Filtration entfernt; zu der klaren Flüssigkeit setzt man so viel Barytwasser, dass die freie Schwefelsäure eben neutralisirt wurde. Das hiervon gewonnene Filtrat reducirte die Fehling'sche Flüssigkeit reichlich, ohne doch im Polarisationsapparate irgendwelche Ablenkung hervorzubringen. Eine weitergehende Untersuchung wurde durch den Tod des Patienten verhindert. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **23**. 235.)

**Magnier,** Ueber den *Eisengehalt des Harnes u. der Milch.* Die Eisenmenge im Harne variirt bei einem gesunden Mann von mittlerem Gewicht zwischen 3 u. 11 Mgrm. per Liter. Das Eisen scheint im Harn in Verbindung mit den Extractivstoffen zu existiren. Ammoniak fällt die Phosphate des Harns aus und reisst nur Spuren von Eisen mit nieder; der Niederschlag, den Bleiacetat im Harne hervorbringt, enthält dagegen fasst die Gesammtmenge des Eisens. Beim Gerinnen der Milch bleibt nur etwa $^1/_5$ des Eisens der Milch in den Molken und die anderen $^4/_5$ werden mit dem Caseïn ausgefällt. (Bull. soc. [N. S.] **23**. 97; Ber. Chem Ges. **7**. 1796.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**Aug. Frenzel** und **G. vom Rath,** Ueber merkwürdige Verwachsungen von *Quarzkrystallen auf Kalkspath* von Schneeberg in Sachsen. (Monatsber. der Berl. Akad. 1874. 683.)

**Daubrée,** Ueber die gleichzeitige Bildung verschiedener krystallisirter Mineralien (Tetraëdrit, Chalkopyrit u. Chalkosin) in der Mineralquelle von Bourbonne les Bains. (C. r. **80**. 461.)

**A. H. Church,** Ueber die Zusammensetzung des *Autunits.* (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 109; C.-Bl. 1875. 36.)

**Daubrée,** Versuche zur künstlichen *Nachbildung des natürlichen magnetischen Platins.* (C. r. **80**. 526.)

**Daubrée,** *Zusammenvorkommen von Platin mit peridotischen Gesteinen.* (C. r. **80**. 707.

**Eremejeff,** Ueber ein neues Vorkommen von Jodsilber im südlichen Ural (Orenburgsches Gouvernement, Sanarskische Gruben). Es findet sich in Quarzadern vor. Vf. hat Krystalle von Jodsilber isolirt und gefunden, dass sie zum regulären Systeme gehören. Neben Jodsilber beobachtet man auch Chlorsilber. (Ber. Chem. Ges. **8**. 264.)

**A. Hilger,** Ueber das Vorkommen des *Lithiums in den Sedimentärgesteinen.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 335.)

**Fr. Hammerbacher,** Ueber das *Vorkommen von Thallium im Carnallit.* Dasselbe wurde (neben Rubidium und Cäsium) spektroskopisch nachgewiesen. Eine Isolirung war nicht möglich, jedenfalls weil das Metall in dem genannten Salze in zu geringer Menge vor-

handen ist. Im Sylvin konnte dagegen kein Thallium aufgefunden werden. (Ann. Chem. Pharm. **176**. 82.)

**C. Blomstrand**, Ueber ein *neues Mineral* aus Wermland. Dasselbe tritt in einem manganhaltigen Dolomit in unregelmässigen, zum grossen Theile in braunen Manganit, $Mn_2O_3$. $H_2O$, verwandelten Partien auf. (Ber. Chem. Ges. **8**. 130.)

**O. N. Menschutkin** u. **Lund**, Ueber die *Eisenerze* in den südwestlichen Provinzen des russischen Reiches im Jitomirschen Kreise. (Ber. Chem. Ges. **8**. 263.)

**D. Mendelejeff** und **Inostranzeff**, Ueber die *Lagerstätten des Sphärosiderites* auf dem Gute Sinowjewo im Gouvernement Orloff, Kreis Krim. (Ber. Chem. Ges. **8**. 262.)

**Aug. Husemann**, Die *Eisensäuerlinge* von St. Moritz im Oberengadin. (Arch. Pharm. [3] **6**. 97.)

**A. Almén**, Vergleich zwischen den *natürlichen und künstlichen Mineralwässern des Handels*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 129.)

## 7. Analytische Chemie.

**Reischauer**, Eine neue *Ventilbürette*. (Pol. J. **215**. 243.)

**J. Macagno**, *Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure*. Dieselbe wird als Ammoniumphosphomolybdat gefällt, die im Niederschlage enthaltene $MoO_3$ durch Zink und Schwefelsäure zu $Mo_2O_3$ reducirt, letzteres nach Entfernung des Zinks durch Kaliumpermanganat auf's Neue zu $MoO_3$ oxydirt und die Menge $MoO_3$ aus dem verbrauchten Permanganat berechnet. Für je 90 Thle. $MoO_3$ bringt Vf. dann, einer von ihm berechneten mittleren Zusammensetzung des Ammoniumphosphomolybdates entsprechend, 3 Thle. $P_2O_5$ in Rechnung. H. Schiff bemerkt hierzu: „Der Autor hat die dieser Methode als Basis dienenden Zwischenreactionen nicht quantitativ untersucht, und die bei rein empirischen Bestimmungen verbrauchte Menge von Permanganat stimmt mit der von der Gleichung:

$$5Mo_2O_3 + 6MnKO_4 = 10MoO_3 + 6MnO + 3K_2O$$

verlangten Menge auch nicht einmal annähernd überein. Berechnet man die anscheinend ausgezeichnet gut stimmenden Resultate auf Grundlage der Angaben des Autors, so ergiebt sich ein Ausfall von mindestens 35 p. c. Phosphorsäure, selbst dann, wenn man statt des angenommenen Verhältnisses zwischen $MoO_3$ u. $P_2O_5$ 90 : 3 auch das Maximum 90 : 4 in Rechnung bringt. Zu diesen Berechnungen bin ich durch den Umstand veranlasst worden, dass ich selbst vor längerer Zeit (1858) und zu ähnlichem Zwecke die Reduction der $MoO_3$ quantitativ studirt hatte. Ich habe mich damals sehr bald überzeugt, dass diese Reaction keine brauchbare Methode zu quantitativen Bestimmungen abgeben kann. Eine Reduction zu $MoO_2$ oder $Mo_2O_3$ wird nur durch lange dauernde, schwache Einwirkung erzielt. Bei rascher Reduction in kürzerer Zeit hat man stets Gemenge von intermediären Oxyden vor sich, selbst dann, wenn die Masse gleichförmig dunkelbraun erscheint. Diese Thatsache wird auch durch die Versuche Macagno's vollständig bestätigt, sobald man dieselben nach den vorliegenden Angaben richtig berechnet. Dieselben stimmen annähernd nur in dem Falle einer unregelmässigen Reduction zu intermediären Oxyden, welche auf 1 Mol. $Mo_2O_3$ noch 1,2 oder 3 Mol. $MoO_3$ enthielten." (Ber. Chem. Ges. **8**. 258.)

**Alfr. Wanklyn**, Ueber die *Auffindung von Alaun im Brode*. Vortrag, gehalten in der Soc. of publ. anal. in London. (Chem. N. **31**. 66.)

**F. K. Stock** und **E. Jack**, Ueber die *Bestimmung des Eisens in Pyriten* zu technischen Zwecken. (Chem. N. **30**. 221; **31**. 63.)

**J. Macagno**, Ueber die *Bestimmung von Glycerin und Bernsteinsäure im Weine*. 1 Lit. Wein wird mit frisch bereitetem Bleioxydhydrat digerirt und mit demselben im Wasserbade abgedampft. Nach Zusatz einer weiteren kleinen Menge von Bleioxyd zieht man mit absolutem Weingeist aus, behandelt die weingeistige Lösung mit Kohlensäure, filtrirt vom gefällten Bleicarbonat und erhält dann beim Eindunsten fast reines Glycerin. Die mit Alkohol extrahirten Bleisalze werden mit einer 10proc. wässrigen Lösung von Ammoniumnitrat ausgekocht, die Lösung durch $H_2S$ entbleit, nach dem Wegkochen des $H_2S$ genau mit $NH_3$ neutralisirt und durch Eisenchlorid gefällt. In dieser Weise soll alle Bernsteinsäure als Eisensalz erhalten werden. Nach der Verbrennung des Salzes wird aus dem Eisengehalt die Bernsteinsäure berechnet. Nach diesem Verfahren fand sich in verschiedenen Weinen 5—6 p. m. Glyarin und 1—2 p. m. Bernsteinsäure. Bei grösserem Alkoholgehalte wurde im Allgemeinen auch grösserer Gehalt an den genannten beiden Stoffen gefunden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 257.)

**C. Bettelli**, *Nachweis von Fuselöl in Alkohol*. 5 C.-C. Alkohol werden mit 6—7 Vol. Wasser verdünnt und mit 15—20 Tropfen Chloroform gut durchgeschüttelt. Das Chloroform hinterlässt beim Verdunsten das etwa vorhanden gewesene Fuselöl und letzteres kann dann durch den Geruch und durch Aetherification mittels einer geringen Menge von Schwefelsäure und Alkaliacetat erkannt werden. In dieser Weise soll noch $^1/_2$ p. m. Fuselöl im Alkohol nachgewiesen werden können. (Ber. Chem. Ges. **8**. 72.)

**G. Whewell**, *Prüfung auf Carbolsäure*. Vf. giebt an, dass, wenn Carbolsäure mit

conc. Schwefelsäure in Berührung gebracht wird, ein blaugrüner Ring an der Berührungsstelle entsteht. Das Gleiche tritt auch bei verschiedenen anderen Säuren und Salzen ein, welche Vf. aufzählt, während andere Salze u. Säuren die Bildung dieses Ringes nicht zeigen. (Chem. N. **31**. 64.)

**Strohl,** Ueber *die Bestimmung des Zuckers im Harne* durch Titriren mit Fehling'scher Flüssigkeit. Vf. empfiehlt die von Hager in dessen „Untersuchungen" angegebene Kupferlösung. Man erhält dieselbe durch Auflösung von 34,65 Grm. Kupfervitriol in 200 C.-C. Wasser und Vermischen derselben mit einer Lösung von 150 Grm. weins. Kali in ungefähr 500 C.-C. Aetznatronlauge (spec. Gew. 1,14); schliesslich fügt man noch 100 Grm. reines Glycerin zu und ergänzt das Volumen auf 1 Liter. 10 C.-C. dieses Reagens entsprechen 0,05 Grm. Traubenzucker und 0,067 Milchzucker. Bei der Ausführung der Probe verfährt man folgendermaassen. Man bringt 10 C.-C. des Reagens in einen Kolben, verdünnt mit 44 C.-C. Wasser, erhitzt zum Sieden u. fügt von der Zuckerlösung, die nur ungefähr 1 p. c. Zucker enthalten darf, so lange hinzu, bis die blaue Farbe des Reagens vollständig verschwunden ist. Darauf lässt man absetzen, filtrirt ein wenig der Flüssigkeit, säuert mit verdünnter Essigsäure an u. prüft mit einer sehr verdünnten (1 : 100) Lösung von gelbem Blutlaugensalz. Wenn sich eine braune Trübung zeigt, fügt man noch mehr von der Zuckerlösung hinzu, bis das Reagens die völlige Abwesenheit von Kupfer anzeigt. Bei der Untersuchung des Harns auf Zucker sind nur zwei Fälle zu unterscheiden: 1. der Zuckergehalt überschreitet 1 p. c., in diesem Falle verdünnt man mit einer hinreichenden Menge Wasser, um jenes günstige Concentrationsverhältniss herzustellen. 2. Der Gehalt beträgt weniger als 1 p. c. Wenn dies der Fall ist, erhält man weder durch Concentration, noch unter Anwendung von Bleiacetat und kohlens. Natron gute Resultate, wie Vf. sich durch zahlreiche Analysen überzeugt hat. Der Niederschlag setzt sich sehr schwer, mitunter gar nicht ab und besitzt auch in der Regel nicht die Farbe des Kupferoxyduls. Auch gelingt die Reduction nie vollständig. Man darf daher in einem solchen Falle den Resultaten nicht trauen. Um diesem Uebelstande zu begegnen, kam Vf. auf den Gedanken, den zu prüfenden Harn mit einem bestimmten Volumen derselben titrirten Zuckerlösung zu mischen, welche zur Titerstellung der Kupferlösung benutzt wird, d. h. mit einer Lösung, die in 1 C.-C. 1 Centigrm. Zucker enthält. Verfährt man so, so setzt sich der Niederschlag rasch ab und die Probe ist in sehr kurzer Zeit ausgeführt. Nehmen wir an, dass man den zu untersuchenden Harn vor der Prüfung mit seinem doppelten Volumen der genannten Zuckerlösung versetzt und dann zur vollständigen Reduction der 10 C.-C. Fehling'scher Flüssigkeit n C.-C. jenes Gemenges gebraucht habe. Nach dem oben angegebenen Titer des Reagens enthalten diese n C.-C 5 Centigrm. Traubenzucker. Aber die n C.-C. bestehen aus $^2/_3$ n C.-C. Zuckerlösung und $^1/_3$ n C.-C. Harn. Da nun jene $^1/_3$ n C.-C. $^2/_3$ n Centigrm. Zucker enthalten, so müssen in $^1/_3$ n C.-C. Harn $5-{}^2/_3$ n oder $\frac{15-2n}{3}$ Centigrm. Zucker enthalten sein. Daraus berechnet sich die in 1000 C.-C. des Harns enthaltene Zuckermenge $x = \frac{1000\ (15-2n)}{n}$ Centigrm. = $\frac{10\ .\ (15-2n)}{n}$ Grm. — Wenn man den Harnstoff nicht mit dem doppelten, sondern dem vierfachen Volumen Zuckerlösung gemischt hat, so ist $x = \frac{10\ (25-4n)}{n}$. Findet man hiernach bei einer ersten Prüfung, dass der Harn weniger als 10 Grm. Zucker im Liter enthält, so vermischt man denselben mit dem doppelten Volumen der Zuckerlösung; ergiebt sich hier ein Gehalt von weniger als 5 Grm., so macht man eine dritte Probe unter Zusatz der vierfachen Menge Zuckerlösung u. s. f. (Journ. Pharm. Chim. [4] **31**. 191.)

**E. Grassi,** *Bestimmung des Gerbstoffes.* Die mit Weingeist versetzte Flüssigkeit wird durch Aetzbaryt gefällt. Wird dann der Niederschlag mit gesättigter Lösung von Salmiak oder Ammoniumnitrat erwärmt, so bleibt nach dem Erkalten nur Bariumtannat ungelöst. Letzteres wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst u. der Gerbstoff in dieser Lösung durch Kaliumpermanganat titrirt. Die nur 1 p. m. starke Permanganatlösung ist bezüglich ihres Wirkungswerthes empirisch auf ein käufliches Tannin titrirt. Grassi verbindet diese Bestimmung mit einer bereits beschriebenen Methode zur Bestimmung des Weinfarbstoffes Nur bringt er für je 1 Gthl. verbrauchten Permanganats statt der früheren 1,5 jetzt nur 1,1 Gthle. Farbstoff in Rechnung. In beiden Bestimmungen stimmen die berechneten Resultate nicht mit der angegebenen Titerstellung des Permanganates überein. (Ber. Chem. Ges. **8**. 257.)

**Redwood,** Notiz über *Milchanalyse.* Vortrag gehalten in der Soc. of publ. anal. in London. (Chem. N. **31**. 78.)

**Galippe,** *Pikrinsäure, das beste Reagens auf Eiweiss im Harn.* Die Pikrinsäure wird in Wasser gelöst, einige C.-C. davon in ein Reagensglas gebracht und der fragliche Harn tropfenweise zugesetzt. Bei Gegenwart von Eiweiss zeigt sich eine charakteristische Wolke

Wird die Reaction umgekehrt, so tritt keine Reaction ein. (Gaz. méd. de Paris; Arch. Pharm. [3] 6. 268.)

## 8. Technische Chemie.

**S. Pick**, Ueber die *Fabrication von Kalisalpeter*. (Pol. J. 215. 222. 353.)

**G. Lunge**, Ueber die neuesten Fortschritte in der *Soda- und Chlorkalkindustrie* in England: Zur nassen Verhüttung der Pyrit-Rückstände. (Pol. J. 215. 229.)

**J. Morrison**, Ueber die *Fabrication von Aetznatron*. (Chem. N. 31. 87.)

**A. Casali**, Darstellung von *Chromgrün*. 1 Thl. Kaliumdichromat und 3 Thle. gebrannter Gyps werden innig gemengt und stark geglüht. Die Reaction erfolgt unter Sauerstoffentwicklung nach der Gleichung

$$2\,Cr_2K_2O_7 + 8CaO_4 = 2\,Cr_2O_3 + 2SK_2O_4 + 2\,CaO + 3O_2.$$

Die geglühte Masse wird mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht. Das so erhaltene Chromgrün fixirt sich leicht auf Gewebe und genügt allen Anforderungen der Technik. (Ber. Chem. Ges. 8. 72.)

**H. Schwarz**, Die *Phosphatdünger-Fabrik* in Graz. (Pol. J. 215. 251.)

**A. Rosenstiehl**, Untersuchungen über die Relationen der verschiedenen *Farbstoffe des Krapps* unter einander und über die Rolle, welche sie bei der Färberei spielen. Ausführlicher Bericht. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] 23. 153. 201; C.-Bl. 1874. 691. 692.)

**Joh. Seyffart**, Ueber die *Guanolager* im südlichen Peru. Berichte des englischen Ingenieurs H. Thierry in Lima und des Chefingenieurs J. Hindle in Ilo, sowie ein Bericht über den chemischen Befund der Guanoproben von A. Raimundi in Lima. (Landw. Vers.-St. 17. 445.)

**Mikulinsky**, Ueber *Alkoholgewinnung mittels schwefliger Säure*. Die Ausbeute an Alkohol war 3—4 p. c. höher als ohne Anwendung von schwefliger Säure, jedoch hat der so bereitete Spiritus einen unangenehmen Geruch, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Mercaptan. (Ber. Chem. Ges. 8. 264.)

**F. Sestini u. G. del Torre**, *Rückstände der Wein- und Oelbereitung*. (Landwirthsch. Vers.-St. 17. 430. 433.)

**A. Girard**, Mikrographische Studien über die *Papierfabrication*. (C. r. 80. 629.)

**F. Sestini**, Untersuchungen über die *Röste der Gespinnstpflanzen*. Diese Untersuchungen ergaben, dass in dem gleichen Maasse, wie die Zersetzung des Gespinnstgewebes fortschreitet, auch der Gehalt an Säuren, an gelösten Stoffen und namentlich in bemerkenswerther Weise an stickstoffhaltigen Substanzen in der Flüssigkeit zunimmt. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist nicht aller gefundene Stickstoff von Proteïnkörpern herrührend, sondern es ist anzunehmen, dass solcher als Bestandtheil einiger der vielfachen Zersetzungsproducte stickstoffhaltiger Körper überhaupt in den untersuchten Röstwässern sich finde. (Landw. Vers.-St. 17. 441.)

**S. W. Moore**, Verfahren zum *Schutze des Holzes gegen Feuersgefahr*. Das Holz wird scharf getrocknet, dann in einen Cylinder gebracht, in welchem sich Kalkmilch befindet, und schweflige Säure unter starkem Drucke hineingepresst. Hierdurch sollen sich die Poren des Holzes mit einer Lösung von schwefligs. Kalk erfüllen, aus welcher mit der Zeit Gyps krystallisirt. (Chem. N. 31. 75.)

---

# Ueber die Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs und des Leins,

von

Jos. Boehm.

(Forts.)

## Tabellen.

### Versuche mit Lepidium sativum.

I. Ueber den Einfluss von Licht und kohlensäurefreier Luft auf die Stärkebildung in den Keimblättern.

A. Im Dunkeln gezogen, dann frei oder über Kalilauge oder unter dem Zinncylinder ans Fenster gestellt.

*α.* Im Warmhause bei einer Temperatur von 18—25° C. cultivirt.

| Beleuchtung und Culturzeit | | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen | Anmerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| Dunkel | Hellschatten | | | | |
| 6.—10. Dec. | — | — | 291 | 16,2 | Nur wenige sind ganz stärkefrei |
| „ | Am 11. Dec. | frei | 234 | 22,4 | |
| 22.—26. Dec. | — | — | 240 | 29,0 | Nur wenige sind stärkefrei |
| 22.—28. Dec. | — | — | 274 | 5,0 | Viele sind ganz stärkefrei |
| 22.—27. Dec. | Am 28. Dec. | frei | 304 | 2,7 | Die Keimblätter waren gelblichgrün |
| „ | „ | Kalil. | 286 | 3,1 | |
| 22.—29. Dec. | — | — | 211 | 1,3 | Die meisten Cotylen sind ganz stärkefrei |
| 22.—27. Dec. | 28. u. 29. Dec. | frei | 244 | 1,8 | Die Keimblätter waren blassgrün und meist ganz stärkefrei |
| „ | „ | Kalil. | 218 | 2,4 | |

*β.* Im Cabinete in einem Kasten neben der Meissner'schen Luftheizung vom 15. Dec. Abends bis 20. Dec. 12 Uhr gezogen und dann im chemischen Laboratorium ans Fenster gestellt. Die Temperatur variirte im Kasten von 15—31°, im Zinncylinder von 17—18° und im Glascylinder von 19—34° C.

| Beleuchtung | Culturzeit | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen | Anmerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| Im Kasten | 15.—20. Dec. | — | 411 | 23 | Nur wenige sind ganz stärkefrei |
| Unter dem Zinncylinder | Bis 21. Dec. 4 Uhr | — | 257 | 28 | |
| Sonne | „ | frei | 194 | 43 | Die Keimblätter sind schön grün |
| „ | „ | Kalil. | 217 | 37 | |
| Unter dem Zinncylinder | Bis 22. Dec. 4 Uhr | — | 263 | 14 | Viele Cotylen sind stärkefrei |
| Sonne | „ | frei | 302 | 52 | Kein einziger Samenlappen ist ganz stärkefrei |
| „ | „ | Kalil. | 235 | 56 | |

γ. Im Gaszimmer bei einer Temperatur von 7—9° C. vom 4. bis 20. Dec. 12 Uhr im Dunkeln gezogen und dann im chemischen Laboratorium ans Fenster gestellt.

| Beleuchtung | Culturzeit | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen | Anmerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| Im Gaszimm. | 4.—20. Dec. | — | 236 | 11 | Nur sehr wenige sind ganz stärkefrei |
| Unter dem Zinncylinder | Bis 21. Dec. 4 Uhr | — | 181 | 16 | |
| Sonne | „ | frei | 227 | 41 | Die Keimblätter sind schön grün |
| „ | „ | Kalil. | 286 | 36 | |
| Unter dem Zinncylinder | Bis 22. Dec. 4 Uhr | — | 167 | 13 | |
| Sonne | „ | frei | 229 | 34 | |
| „ | „ | Kalil. | 271 | 38 | |

δ. Im Kalthause bei einer Temperatur von 5—6° C. vom 3. bis 12. December 12 Uhr im Dunkeln gezogen und dann im Warmhause bei abgehaltenem directen Sonnenlichte (also im Hellschatten) ans Fenster gestellt.

| Beleuchtung | Culturzeit | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen | Anmerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| Im Kalthause | 3.—22. Dec. | — | 231 | 5 | Nicht ein Stück ist ganz schwarz. Die meisten sind hellviolet |
| Unter dem Zinncylinder | Bis 23. Dec. 4 Uhr | — | 174 | 4 | |
| Hellschatten | „ | frei | 219 | 7 | Die Keimblätter sind schön grün |
| „ | „ | Kalil. | 186 | 5 | |
| Unter dem Zinncylinder | Bis 24. Dec. 3 Uhr | — | 197 | 3 | Nicht ein Stück ist schwarz Die meisten sind stärkefrei |
| Hellschatten | „ | frei | 204 | 14 | Die meisten sind stärkefrei |
| „ | „ | Kalil. | 186 | 12 | |

ε. Im (schwach) geheizten Kalthause bei einer Temperatur von 6—10° C. vom 23. December bis 7. Januar 10 Uhr Morgens im Dunkeln gezogen und bis zum 9. Januar 5 Uhr Abends im Warmhause ans Fenster gestellt. Die mit * bezeichneten wurden so lange, als die Gewächshäuser gedeckt waren, wieder in's Kalthaus zurückversetzt.

| Beleuchtung | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|
| Im Kalthause | — | 239 | 23 | |
| Unter dem Zinncylinder | — | 266 | 0 | Nur sehr wenige sind hellviolet |
| Sonne | frei | 288 | 17 | |
| „ | Kalil. | 224 | 11 | |
| Unter dem Zinncylinder* | — | 274 | 4 | |
| Sonne* | frei | 250 | 76 | |
| „ * | Kalil. | 320 | 83 | |

B. Die ganze Zeit über unter dem Zinncylinder, frei oder über Kalilauge cultivirt.

*α.* Im Warmhause am Fenster, bei abgehaltenem directen Sonnenlichte.

| Beleuchtung | Culturzeit | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|---|
| Unter dem Zinncylinder | 20.—25. Dec. | — | 219 | 17 |
| Hellschatten | 20.—26. Dec. | frei | 246 | 77 |
| „ | „ | Kalil. | 212 | 96 |
| Sonne | 20.—27. Dec. | frei | 261 | 68 |
| „ | „ | Kalil. | 270 | 82 |
| Unter dem Zinncylinder | 20.—30. Dec. | — | 294 | 0 |
| Hellschatten | „ | frei | 183 | 59 |
| „ | „ | Kalil. | 207 | 46 |
| Sonne | „ | frei | 147 | 61 |
| „ | „ | Kalil. | 209 | 35 |

*β.* Im chemischen Laboratorium, theils im Dunkelschatten, theils im directen Sonnenlichte.

| Beleuchtung | Culturzeit | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen | Anmerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| Unter dem Zinncylinder | 24.—29. Dec. | — | 304 | 40 | Nur sehr wenige sind ganz stärkefrei |
| Dunkelschatten | 24.—30. Dec. | frei | 325 | 82 | |
| „ | „ | Kalil. | 345 | 91 | Nur wenige s. ganz schwarz |
| Sonne | 24.—31. Dec. | frei | 250 | 85 | Die meisten s. dunk.-schwarz |
| „ | „ | Kalil. | 335 | 84 | |

II. Ueber den Einfluss von Licht, bei welchem keine Zersetzung der Kohlensäure durch grüne Blätter bewirkt wird (Dunkelschatten) auf die Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse.

Die Keimblätter der offen gezogenen Pflänzchen waren nur gelblichgrün; die gar nicht ergrünten wurden entfernt.

| Culturort und Beleuchtung | Culturzeit | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|
| Gaslicht | 28. Dec. bis 2. Jan. | 398 | 84 fast alle schwarz |
| „ | 28. Dec. bis 3. Jan. | 357 | 89 fast alle schwarz |
| Daneben unter einem gelüfteten Topfe. T. = 22°C. | 28. Dec. bis 2. Jan. | 346 | 43 |
| Daneben unter einem nicht gelüfteten Topfe. T. = 31°C. | 28.—31. Dec. | 311 | 0 |
| Cabinet, hinten an der Wand, offen. T. = 15—29°C. | 24.—29. Dec. | 396 | 76 |
| Ebenda, unter einem Topfe | „ | 229 | 49 |
| Cabinet, halb verdunkelt, offen. T. = 15—29°C. | 31. Dec. bis 4. Jan. | 231 | 53 |
| Ebenda, unter einem Topfe | „ | 258 | 42 |
| Gaszimmer, offen T. = 7—9°C. | 22. Dec. bis 13. Jan. | 269 | 79 |
| Ebenda, unter einem Topfe | „ | 238 | 19 |

III. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Stärkebildung in den Keimblättern der im Dunkeln gezogenen Kressepflänzchen,

A. Blieben während der ganzen Culturzeit an derselben Stelle.

| Culturort und Temperatur | Culturzeit | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|
| Warmhaus. T. = 18—25°C. | 6.—10. Dec. | 291 | 16 |
| „ „ | 6.—10. Dec. | 791 | 20 |
| „ „ | 22.—26. Dec. | 240 | 29 |
| Ebenda, am Fenster unter dem Zinncylinder | 20.—25. Dec. | 219 | 17 |
| Chemisches Laboratorium. T. = 17—28°C. | 24.—29. Dec. | 304 | 40 |

| Culturort und Temperatur | Culturzeit | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gefärbten Cotylen |
|---|---|---|---|
| Cabinet. T. = 15—31° C. | 7.—14. Nov. | 221 | 75 |
| „ „ | 11.—17. Nov. | 309 | 51 |
| „ „ | 5.—11. Dec. | 268 | 57 |
| „ „ | 15.—20. Dec. | 411 | 23 |
| „ T. = 15—29° C. | 24.—29. Dec. | 229 | 49 |
| „ „ | 31. Dec.—4. Jan. | 258 | 41 |
| Schreibzimmer T. = 9—10° C. | 5.—18. Dec. | 396 | 47 |
| Gaszimmer. T. = 7—9° C. | 4.—20. Dec. | 236 | 11 |
| „ „ | 22. Dec.—13. Jan. | 238 | 19 |
| Kalthaus. T. = 5—6° C. * | 11.—24. Nov. | 318 | 15 |
| „ „ | 11. Nov.—1. Dec. | 330 | 25 |
| „ „ | 3.—22. Dec. | 231 | 5 |
| „ T. = 6—9° C. | 23. Dec.—7. Jan. | 239 | 23 |

* Es wurden nur die entwickelteren Pflänzchen gesammelt.

B. Wurden zuerst in einem relativ warmen Orte a. gezogen und dann in einen kalten Raum b. gestellt.

| Culturort a. | Culturzeit in a. | Culturort b. | Culturzeit in b. | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|---|---|
| Warmhaus T. = 18-25° | 6.—10. Dec. | — | — | 791 | 20 |
| „ | „ | Kalthaus T. = 5—6° C. | 10.—12. Dec. | 561 | 15 |
| Cabinet T. = 15-31° | 5.—11. Dec. | — | — | 268 | 57 |
| „ | „ | Schreibzimmer T. = 9—10° C. | 11.—13. Dec. | 287 | 61 |
| „ | „ | Gaszimmer T. = 7° C. | 11.—13. Dec. | 244 | 69 |
| Cabinet T. = 15-31° | 31. Dec. bis 4. Jan. | — | — | 258 | 41 |
| „ | „ | Schreibzimmer T. = 9—10° C. | 4.—6. Jan. | 284 | 33 |
| „ | „ | Gaszimmer T. = 7° C. | 4.—6. Jan. | 213 | 28 |

(Schluss folgt.)

# Kleine Mittheilungen.

**Ueber die Untersuchung des Rohanthracens auf seinen Gehalt an Anthracen;** von T. H. Davis. Die Methoden, deren man sich gegenwärtig zur Bestimmung des Anthracengehaltes des Rohanthracens bedient, sind durchaus nicht befriedigend. Es sind dies die Alkohol- und die Schwefelkohlenstoff-Probe. — Bei der Alkohol-Probe erhitzt man 20 Grm. des zu untersuchenden Materials mit 150 C.-C. Alkohol von einer gewissen Stärke zum Kochen, lässt bis 15° C. erkalten, filtrirt und wäscht das ungelöst Gebliebene mit Alkohol von derselben Stärke, bis die ganze durchgelaufene Flüssigkeit 400 C.-C. beträgt. Dasselbe wird dann bei 100° getrocknet, vom Filter abgenommen und gewogen; das gefundene Gewicht, mit 5 multiplicirt, giebt den Procentgehalt an. Man bringt darauf eine kleine Probe der ungelöst gebliebenen Masse in eine am unteren Ende fein ausgezogene und zugeschmolzene Glasröhre, senkt dieselbe in Schwefelsäure u. bestimmt, indem man die Schwefelsäure erhitzt, die Temperatur, bei welcher die Masse zu schmelzen, und diejenige, bei welcher sie wieder zu erstarren beginnt; das Mittel dieser beiden Bestimmungen wird dann als der mittlere Schmelzpunkt angenommen. An diesem Verfahren ist auszusetzen, dass der Alkohol eine gewisse Menge Anthracen auflöst, und dass er der Masse das vorhandene Chrysen nicht entzieht. Das Gewicht des letzteren mag zwar in gewissem Grade das durch Auflösung in Alkohol verloren gegangene Anthracen ausgleichen; auf eine genaue Bestimmung des Gehaltes der Masse an reinem Anthracen ist aber bei diesem Verfahren nicht zu rechnen. — Bei der Schwefelkohlenstoff-Probe bringt man 10 Grm des Rohanthracens in ein Fläschchen, giesst 30 C.-C. Schwefelkohlenstoff dazu, verkorkt das Fläschchen, schüttelt tüchtig um, lässt etwa eine Stunde lang stehen und bringt dann den Inhalt des Fläschchens auf ein Filter, indem man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt. Man giesst in das Fläschchen wieder 30 C.-C. Schwefelkohlenstoff und spült es damit aus, indem man auch diese Flüssigkeit auf das Filter giesst. Sobald die Flüssigkeit abgelaufen ist, nimmt man das Filter aus dem Trichter heraus, faltet es rasch zusammen, legt es zwischen Löschpapier und setzt es der Wirkung einer Presse aus, so dass der noch in dem Filter zurückgebliebene Schwefelkohlenstoff möglichst ausgepresst wird. Man trocknet dann bei 100°, nimmt die Masse vom Filter ab, wägt sie und multiplicirt das gefundene Gewicht mit 10. Der Schmelzpunkt der Masse wird darauf eben so bestimmt, wie bei der Alkohol-Probe. Die Schwefelkohlenstoff-Probe dürfte noch weniger zuverlässig sein als diese, da der Schwefelkohlenstoff ca. 2 p. c. Anthracen auflöst, und die Verdunstung desselben, wenn die Probe von verschiedenen Chemikern ausgeführt wird, fast unvermeidlich in verschiedenem Maasse erfolgt. Dem Vf. ist es vorgekommen, dass die Resultate zweier Chemiker, welche dasselbe Rohanthracen nach dieser Methode untersucht hatten, um 4 bis 6 p. c. von einander abwichen. Abweichungen von 2 bis 3 p. c. kommen sowohl bei dieser als bei der Alkohol-Probe häufig vor. — Der Vf. empfiehlt nun folgende (im Wesentlichen mit der von E. Luck vorgeschlagenen, C.-Bl. 1874. 105 beschriebenen übereinstimmende) Methode, welche auf der Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon beruht, u. bei deren Anwendung seiner Ansicht nach verschiedene Chemiker nicht um mehr als $^1/_2$ p. c. in ihren Resultaten von einander abweichen werden. Man nimmt 1 Grm. von der gut gemischten Probe des Rohanthracens und löst es in 40 bis 50 C.-C. Eisessig auf, indem man es in einem Fläschchen 5 bis 10 Minuten lang damit kocht, bis der Inhalt des Fläschchens eine klare, gelbbraune Flüssigkeit geworden ist. Vorher hat man 10 Grm. Chromsäure in gerade so viel Eisessig und Wasser, als zur Lösung derselben nöthig ist, aufgelöst und diese Auflösung zum Absetzen des etwa in der Chromsäure enthaltenen Bleies ruhig hingestellt. Man giesst dieselbe nun im ganz klaren Zustande zu der Lösung des Anthracens in Essigsäure, bis die Chromsäure im Ueberschusse vorhanden ist, bis nämlich ein Tropfen der Mischung, auf eine Silbermünze gebracht, einen rothen Fleck von chromsaurem Silber hervorbringt. Man stellt dann die Mischung, in welcher nun ein gelblich grüner Niederschlag entstanden ist, bei Seite, und wenn sie kalt geworden ist, verdünnt man sie mit destillirtem Wasser, so dass sie das Volum von ca. 200 C.-C. bekommt. Man lässt sie nun 6 bis 8 Stunden lang stehen und filtrirt sie darauf durch ein gewogenes, nass gemachtes Filter; man wäscht das auf dem Filter zurückgebliebene Anthrachinon zunächst mit destillirtem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit hell ist, dann ein oder zwei Mal mit heisser schwacher Sodalösung u. endlich wieder mit destillirtem Wasser, bis das Ablaufende neutral reagirt. Das auf dem Filter befindliche Anthrachinon muss nun ein schönes, gelbes, seidenartiges Ansehen haben; man trocknet es mit dem Filter bei 100°, wägt und zieht von dem gefundenen Gewichte das Gewicht des Filters ab. Aus dem so erhaltenen Gewichte des Anthrachinons berechnet man nun, nachdem man, wie Luck angegeben hat, 0,01 Grm. für das in dem Filtrate gelöst gebliebene Anthrachinon hinzu gerechnet hat, den Anthracengehalt des untersuchten Rohanthracens. Vf. hat ein und dasselbe Rohanthracen nach allen drei im Vorstehenden erwähnten Methoden untersucht und dabei Folgendes gefunden: Mit Alkohol von 0,825 spec. Gew. (89 p. c.) erhielt er 34,645 p. c. unlösliche Substanz, deren Schmelzpunkt 187,5° C. war. Mit Schwefelkohlenstoff erhielt er 23,250 p. c. unlösliche Substanz mit dem Schmelzpunkt 198°. Durch Oxydation zu Anthrachinon ergaben sich 28,358 p. c. reines Anthracen. (Chem. N. **29.** 169; Pol. C.-Bl. **28.** 793.)

# Technische Notizen.

**T. Brunnschweiler's Caseïn-Leimpulver,** von Ed. Lauber. Dass Caseïn, mit gebranntem Kalk einen ausserordentlichen zähen und festen Kitt bildet, ist schon längst bekannt, und die Anwendung dieser Mischung zum Kitten zerbrochener Gegenstände eine weit verbreitete. Besonders in der Ostschweiz ist dieselbe unter dem Namen „Käseleim" zum kalten Leimen von Fussböden, Bautischlerarbeiten, Packkisten, Modellen für Kattun- und Tapetendruck (Handdruck), Holztheilen von Maschinen u. dergl. in allgemeinem Gebrauche. Weil aber das Gemenge von feuchtem Käse u. Kalkhydrat sehr rasch erhärtet und dadurch unbrauchbar wird, man auch Caseïn nicht immer bei der Hand hat, und die richtigen Mischungsverhältnisse von Kalk und Caseïn wegen des nie constanten Wassergehaltes des letzteren schwer und nur durch praktische Versuche zu bestimmen sind, so findet eine allgemeine Anwendung des Käseleims bis jetzt noch nicht Statt. Dem letzteren Uebelstande hat nun ein Schweizer Chemiker, T. Brunnschweiler in St. Gallen, abgeholfen, indem er ein Präparat darstellt, das aus abgerahmter Milch bereitetes reines Käsemehl nebst einem Kalkpräparate enthält, welches die Eigenschaften des frischen Aetzkalkes hat, nicht aber dem Verderben unterworfen ist, und auch vor Gährung und Fäulniss gesichert ist, weil es vollständig getrocknet u. fein gepulvert in den Handel gebracht wird. Die Vortheile dieses Caseïn-Leimes gegenüber dem Knochenleime sind derart, dass es sich für Schreinereien und ähnliche Gewerbe recht gut lohnen wird, mit demselben Versuche zu machen, denn es findet bei dem Käseleime eine chemische Verbindung in der Fuge Statt, welche von Tag zu Tag fester wird, und daher der Feuchtigkeit viel mehr zu widerstehen vermag, als der gewöhnliche Knochenleim. Während ferner zum Anmachen des letzteren Wärme erforderlich ist, wird der Käseleim kalt angemacht, und kann somit überall angewendet werden, wo die Benutzung von Feuer unbequem oder gefährlich ist. Ganz besonders lobend sprach sich Prof. Gintl in Wien über dieses Präparat aus, das jedoch den Knochenleim nicht ganz verdrängen, sondern nur bei gewissen Arbeiten ersetzen soll. Wohl wird von Manchem im Anfange der Einwand erhoben werden, es halte das Anmachen des Käseleimes zu lange auf; allein wie Alles, so muss eben auch dieses gelernt sein; bei einiger Uebung ist aber das Anmachen in wenigen Minuten geschehen. Dabei ist aber nicht zu übersehen, dass der Käseleim nicht lange vor der Anwendung angemacht werden darf, da er schon nach 3 bis 4 Stunden anfängt, stockig zu werden und alsdann seine Bindekraft verliert. Das Käseleim-Pulver kann von Carl Baumgartner Sohn, älterer, in St. Gallen, bezogen werden. (Pol. Notizbl. 30. 41.)

**Die Roheisenproduction der Vereinigten Staaten Nordamerikas,** von J. v Ehrenwerth. Die ersten Nachrichten über Roheisenproduction in Amerika stammen aus dem Jahre 1620 und berichten über diesen Productionszweig in Virginien. Verlässliche Angaben besitzen wir erst seit Anfang dieses Jahrhunderts, und zwar betrug

| im Jahre | die Zahl der Hohöfen | deren Production Zoll-Ctr. |
|---|---|---|
| 1810 | 153 | 1,078160 |
| 1830 | — | 2,741500 |
| 1840 | — | 5,738060 |
| 1850 | 377 | 11,295100 |
| 1860 | 574 | 19,751180 |
| 1870 | 574 | 21,057620 |
| 1871 | — | 39,000000 |
| 1872 | — | 56,601400 |
| 1873 | 735 | 53,908688 |

Der Roheisenimport betrug im Jahre 1872 3,879140 Ctr., dies zur Erzeugung zugeschlagen, giebt einen Consum von 60,480540 Ctr.

Vergleicht man dagegen den Consum vom J. 1840 mit 8,238060 Ctr., so findet man, dass in den letzten 32 Jahren der Roheisenverbrauch um nahe 730 p. c. gestiegen ist.

Die Production stieg hingegen um nahe 990 p. c. oder im Durchschnitte per Jahr um nahe 901980 Ctr.

Nimmt man den Werth eines Ctr. Roheisen mit fl. 3,72 an, so findet man den Gesammtwerth der Production pro 1872 mit Millionen fl. 200,432.
oder auf 39 Mill. Einwohner vertheilt per Kopf 138 Pfd. im Werthe von 5 fl. 13 kr. ö. W. Silber.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N°. 16. **Chemisches** 21. April 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs u. des Leins, von Jos. Boehm. (Schluss.) — Kleine Mittheil. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**J. Stefan**, Versuche über die *scheinbare Adhäsion*. (Pogg. Ann. **154**. 316.)

**E. v. Quanten**, Einige Bemerkungen zur Helmholtz'schen *Vocallehre*. (Pogg. Ann. 154. 272.)

**M. Seculic**, Ueber die an bestäubten und unreinen Spiegeln sichtbare *Interferenzerscheinung*. (Pogg. Ann. **154**. 308.)

**H. Weber**, Zur Theorie der *Galvanometer*. (Pogg. Ann. **154**. 239.)

**F. Braun**, Ueber die *galvanische Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze*. (Pogg. Ann. 154. 161.)

**E. Wiedemann**, Ueber die *Leitungsfähigkeit der Haloidverbindungen des Bleies*. (Pogg. Ann. **154**. 318.)

**F. Kohlrausch** und **O. Grotrian**, Das *elektrische Leitungsvermögen der Chloride von den Alkalien und alkalischen Erden*, sowie der *Salpetersäure in wässerigen Lösungen*. (Pogg. Ann. **154**. 215.)

### 2. Allgemeine Chemie.

**W. Müller**, Zusammenstellung von Thatsachen, welche die *Verringerung des Volumens* infolge chemischer Umsetzung bei festen Körpern erweisen. (Pogg. Ann. **154**. 196.)

**W. Louguinine**, Ueber die *Wärmemengen*, welche bei der *Zersetzung der Chlorüre einiger Säuren aus der fetten Reihe* entwickelt werden. (C. r. **80**. 667; C.-Bl. 1874. 447.)

**G. Hinrichs**, Ueber die Bestimmung der *Siedepunkte der Chlorderivate des Toluols*. (C. r. **80**. 766.)

**W. Alexejeff**, Ueber die *gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten*. Die Untersuchung wurde mit gewöhnlichem Amylalkohol und Wasser ausgeführt. Die Löslichkeit des Amylalkohols in Wasser wächst nicht bei Zunahme der Temperatur, sondern nimmt ab. Die Löslichkeit des Wassers dagegen in Amylalkohol nimmt zu bei Erhöhung der Temperatur. Eine Lösung von Amylalkohol in Wasser gefriert vollständig, dagegen beim Erkalten einer Lösung von Wasser in Amylalkohol entstehen die Krystalle des Hydrates und wasserfreier Alkohol. Vf. schliesst aus diesen Versuchen, dass die Lösung von Amylalkohol in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ein unbeständiges Hydrat dieses Alkohols enthalte, während die Lösung von Wasser in Amylalkohol kein Hydrat ist. (Ber. Chem. Ges. **8**. 265.)

**T. E. Thorpe**, Untersuchungen über die *specifischen Volumen flüssiger Verbindungen*. Nach Kopp ist das spec. Volum des Sauerstoffes, wenn derselbe sich innerhalb des Radicals befindet (wie im Acetyl) 12,2, ausserhalb des Radicals 7,8; ebenso das des Schwefels innerhalb des Radicals 28,6, ausserhalb 22,6. In die heutige Ausdrucksweise übersetzt, heisst dies: Sauerstoff doppelt gebunden spec. Vol. = 12,2, einfach gebunden = 7,8. Schwefel doppelt gebunden spec. Vol. = 28,6, einfach gebunden = 22,6. Den Phosphor betrachten einige Chemiker als ein unveränderlich dreiwerthiges Element; andere dagegen nehmen an,

derselbe könne drei- und fünfwerthig sein: dreiwerthig im Trichlorid, $P \equiv Cl_3$, fünfwerthig im Oxychlorid, $O \overset{\equiv}{=} P \overset{\equiv}{-} Cl_3$, und im Thiochlorid, $S \equiv P \overset{\equiv}{-} Cl_3$. Ist er aber stets dreiwerthig, so hätte man folgende Formeln: $Cl_2 - P - O - Cl$ und $Cl_3 \equiv P - S - Cl$. Diese Frage ist einer Entscheidung fähig, wenn man zugiebt, dass die verschiedenen spec. Volumen des Sauerstoffes und Schwefels durch die verschiedene Bildungsweise bedingt sind. Denn tritt der Phosphor in diesen Verbindungen als fünfwerthiges Element auf, so müssen Sauerstoff und Schwefel das grössere spec. Volum haben, da sie mit ihren zwei Verbindungseinheiten an den Phosphor gekettet sind; ist der Phosphor aber unveränderlich dreiwerthig, so würden Sauerstoff und Schwefel in diesen Verbindungen mit ihrem kleineren spec. Volum auftreten. Diese Betrachtungen haben den Vf. veranlasst, die verschiedenen spec. Volume von $PCl_3$, $POCl_3$ und $PSCl_3$ zu bestimmen. Es ergab sich das spec. Volum des Phosphoroxychlorides = 101,57 (nach früheren Untersuchungen von H. L. Buff 101,6); das spec. Volum des Phosphorthiochlorides = 116,34 und das des Phosphortrichlorides = 93,51 (nach Buff = 93,62 und nach Pierre = 93,90). Da das Oxychlorid das spec. Volum 101,57 und das Thiochlorid das spec. Volum 116,34 hat, so ergeben sich für die spec. Vol. von Sauerstoff und Schwefel in diesen Verbindungen die folgenden Werthe: O = 101,57—93,68 = 7,89; S = 116,34—93,68 = 22,66. Diese Werthe sind fast identisch mit denen, welche Kopp für Sauerstoff und Schwefel ausserhalb des Radicals gefunden hat, d. h. mit den Werthen, welche den Formeln $Cl_3 \equiv P - O - Cl$ und $Cl_3 \equiv P - S - Cl$ entsprechen; daher bieten diese Resultate ein neues Argument für die Ansicht, dass diese Verbindungen dreiwerthigen Phosphor enthalten. (Ber. Chem. Ges. 8. 326.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Jam. Bettemley,** Ueber die Einwirkung von *Jod auf Boraxlösung*. Zu einer Lösung von 27,8 Grm. Borax in etwa 250 Grm. Wasser wurden 7 Grm. Jod gesetzt. Beim Erhitzen löste sich das Jod vollständig auf und nur eine sehr geringe Menge entwich in Form blauer Dämpfe. Die Lösung wurde bis auf 200 C.-C. abgedampft und erschien dann schwach gelb gefärbt. Nach einigen Tagen hatten sich aus ihr Krystalle abgeschieden, welche sich als unveränderter Borax erwiesen. Man entfernte dieselben aus der Lösung und verdampfte letztere in einer Retorte. In dem Maasse, als die Concentration zunahm, wurde die Lösung dunkler und erschien zuletzt ganz undurchsichtig. Gleichzeitig entwichen Joddämpfe mit dem Wasserdampfe. In der verdünnten Lösung war also das Jod gelöst, während es sich in der concentrirten in freiem Zustande abgeschieden hatte. Dieses Verhalten erklärt sich auf folgende Weise: Wenn Borax in Wasser gelöst wird, so erleidet es eine Dissociation u. dem zufolge kann das Jod auf freies Natron einwirken, wobei zugleich Natriumjodid und jodsaures Natron entsteht. Wird aber die Lösung eingedampft, so wirkt die freie Borsäure trotz ihrer schwachen Verwandtschaft zersetzend auf die entstandenen Jodsalze und macht zugleich Jodwasserstoffsäure und Jodsäure frei. Da beide aber nicht nebeneinander bestehen können, so scheiden sich in dem Maasse der Concentration immer grössere Jodmengen aus. Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde durch folgenden Versuch bestätigt. Man löste Jodnatrium in Wasser, fügte Borsäure hinzu und erhitzte einige Zeit zum Sieden, wobei die Flüssigkeit nur eine schwach gelbliche Färbung annahm und noch keine Joddämpfe sichtbar wurden. Hierauf aber setzte man eine Lösung von jodsaurem Natron hinzu und sofort wurde die Flüssigkeit durch freies Jod braun, während violette Dämpfe entwichen. Dieses Verhalten des Jods zu einer Boraxlösung spricht zu Gunsten der Ansicht, dass das Wasser zersetzend auf das Salz einwirkt, und zeigt, wie die Verwandtschaftsverhältnisse sich unter verschiedenen Einflüssen von Temperatur und Verdünnung ändern. (Chem. N. 31. 76.)

**G. Bong,** Ueber gewisse vom *Cyan derivirende Purpurfarbstoffe*. Wenn man Cyankalium zu einer sauren Lösung eines Kupfersalzes fügt, so entsteht eine rothe Färbung, deren schon von verschiedenen Beobachtern Erwähnung geschehen ist. Die Substanz ist sehr veränderlich, wenigstens innerhalb der Flüssigkeit, in der sie entsteht: Sie zersetzt sich durch Säuren, Alkalien, Cyankalium und selbst freiwillig, wobei ihre Farbe in Gelb übergeht. Durch unlösliche Cyanüre wird sie mit niedergeschlagen; wenn man deshalb der rothen Lösung eine verdünnte Säure hinzufügt, so fällt der Farbstoff zugleich mit dem Cyankupfer. Behandelt man hiernach den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so wird er zersetzt und die Substanz wird frei. Besonders charakteristisch für dieselbe ist der Umstand, dass sie ähnlich wie das Cyan, mit Eisen Verbindungen eingeht und dabei die Eigenschaften des letzteren verdeckt. Um solche Verbindungen darzustellen, verfährt man am besten folgendermaassen. Man versetzt die saure Lösung irgend eines Kupfersalzes mit überschüssigem Cyankalium, bis die Anfangs entstandene rothe Färbung wieder verschwunden ist, und setzt dann sofort ein Eisenoxydsalz hinzu, wodurch ein reichlicher Niederschlag von Berlinerblau entsteht und die Flüssigkeit dunkelpurpurroth wird. Um die farbige Substanz von den Alkalisalzen, die in der Flüssigkeit enthalten sind, zu trennen, schlägt man sie mit dem Cyankupfer durch eine verdünnte Säure nieder, vereinigt diesen

Niederschlag mit dem vorher erhaltenen, welcher noch eine beträchtliche Quantität der farbigen Substanz enthält, behandelt das Ganze mit einer siedenden Lösung von kohlensaurem Ammoniak, worin sich die fragliche Substanz löst. Zu gleicher Zeit löst sich Cyankupfer mit auf. Um dieses zu trennen, fällt man abermals durch eine Säure und behandelt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Die farbige Substanz wird hierdurch abgeschieden und enthält nur noch eine geringe Menge Ferrocyanwasserstoffsäure, welche man nach der Neutralisation durch Bleiacetat entfernt. Man filtrirt und vollendet die Reinigung durch Fällung mittels eines Silbersalzes und Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Um die Zusammensetzung der in der Flüssigkeit enthaltenen purpurfarbenen Verbindung zu bestimmen, wurde dieselbe durch Kupferacetat gefällt. Der rosafarbene Niederschlag, bei 100° getrocknet, hatte die Zusammensetzung 24,31 C, 28,04 N, 1,88 H, 13,66 Fe, 17,67 Cu und 14,44 O, welche Zahlen zu der Formel $FeCy_4H_4O_4Cu$ führen. Die Substanz wird auch durch Zink-, Quecksilber- und Silbersalz gefällt. Alle diese Niederschläge sind schön rosaroth oder purpurfarbig und besitzen einen lebhaften Glanz. Sie sind in Alkalien löslich. Eisensalze geben mit der farbigen Lösung keinen Niederschlag, ebensowenig Bleisalze, ausser bei Gegenwart von Ammoniak, wodurch ein blau violetter Niederschlag entsteht. Mit Schwefelwasserstoff behandelt hinterlassen diese Niederschläge purpurrothe, sauer reagirende Flüssigkeiten, welche sich an der Luft, besonders rasch in der Wärme, verändern unter Entstehung von Berlinerblau. Durch Alkalien neutralisirt geben sie an der Luft unveränderliche Verbindungen, welche purpurviolet, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und unlöslich in Aether sind. Das tingirende Vermögen derselben ist ausserordentlich stark. Auch sind diese Farbstoffe sehr beständig. Vf. giebt das Verhalten derselben zu verschiedenen Reagentien ausführlich an. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23**. 231.)

**H. Sainte-Claire Deville**, Ueber die *Legirung von Platin und Eisen*. (C. r. **80**. 589.)

## 4. Organische Chemie.

**W. H. Perkin**, Ueber *Dibromessig-* und *Glyoxylsäure*. Nachdem Vf. an seine früheren mit Duppa gemeinschaftlich ausgeführten Versuche über die Dibromessigsäure erinnert hat, theilt er mit, dass die zu den vorliegenden Versuchen dienende Dibromessigsäure durch Einwirkung von Brom auf Essigsäureanhydrid in geschlossenen Röhren dargestellt worden ist. Wird das Silbersalz dieser Säure mit Wasser erhitzt, bis sich kein Bromsilber mehr ausscheidet, so erhält man freie Dibromessig- und Glyoxylsäure nach der Gleichung

$$2\,C_2HBr_2AgO_2 + 2\,H_2O = C_2H_2Br_2O_2 + C_2H_4O_4 + 2\,AgBr.$$

Erhitzt man das Salz mit absolutem Aether, so scheint eine Verbindung von der Formel $C_4H_4Br_2O_4$ zu entstehen, welche man als *Dibromacetoglyoxylid* betrachten kann, indem sie durch Wasser in Dibromessigsäure und Glyoxylsäure gespalten wird. Um Glyoxylsäure darzustellen, erhitzt Vf. dibromessigs. Silber mit Wasser, trennt das abgeschiedene Bromsilber, neutralisirt mit kohlensaurem Silber und erhitzt von Neuem. Die conc. Lösung giebt, nachdem sie etwa eine Woche lang über conc. Schwefelsäure gestanden, Glyoxylsäure in Gestalt schief rhombischer Prismen von der Formel $C_2H_4O_4$. Diese giebt mit absolutem Alkohol auf 120° erhitzt, eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2H(C_2H_5)_2O_4$. Vf. hat ferner das Kalium-, Natrium- und Calciumsalz der Säure dargestellt. Wird letzteres durch oxals. Ammoniak zersetzt oder die freie Säure selbst mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man nach dem Abdampfen der Lösung im Vacuum ein krystallinisches Product von der Formel CO.HO—CH.$NH_2$.HO. Durch Zersetzung des Calciumsalzes mit oxals. Anilin entsteht eine Kalilösung, die aber sehr leicht zersetzbar ist und beim Stehen ein unkrystallinisches gelbes Pulver abgiebt. (Chem. N. **31**. 65.)

**Debus** spricht sich in Bezug auf die vorstehende Mittheilung über die *Formel der Glyoxylsäure* aus. Er hält bekanntlich $C_2H_2O_3$ für die richtige Formel (vergl. C.-Bl. 1871. 146) und führt gegen Perkin dafür folgende Gründe an. Wenn Alkohol oxydirt wird, so entsteht successive Aldehyd, $C_2H_4O$, Essigsäure, $C_2H_4O_2$, und Glykolsäure, $C_2H_4O_3$. Die letztere vereinigt in sich alkoholischen und sauren Charakter und durch Verlust von $H_2$ geht sie in Glyoxylsäure, $C_2H_2O_3$, über, welche zugleich Aldehyd und Säure ist. Bei der Oxydation von Glykol, $C_2H_6O_2$, entsteht Glyoxal, $C_2H_2O_2$, welches einen aldehydischen Charakter besitzt und über dessen Formel kein Zweifel herrscht. Dieses geht durch Oxydation in Glyoxylsäure über nach $C_2H_2O_2 + O = C_2H_2O_3$, ganz entsprechend der gewöhnlichen Oxydation von Aldehyden zu Säuren, welche letztere immer dieselbe Anzahl Wasserstoffatome enthalten wie erstere. Ausser diesen allgemeinen Gründen hebt Vf. noch hervor, dass die Glyoxylsäure ein krystallinisches Ammoniaksalz von der Formel $C_2H(NH_4)O_3$ bildet. Dasselbe ist sehr leicht zersetzbar und kann nur durch Verdunsten seiner conc. Lösung im Vacuum bei niedriger Temperatur erhalten werden. Seine wässerige Lösung ist nahezu neutral und giebt mit Platinchlorid, mit Weinsäure und mit Aetznatron alle Reactionen eines Ammoniaksalzes. Vf. erkennt in der Glyoxylsäure einen Körper, welcher zugleich aldehydische und saure Natur besitzt und durch die Formel COH.CO(HO) ausgedrückt werden kann. Perkin hält diesen Erwägungen gegenüber an seiner Formel $C_2H_4O_4$ fest, indem er

die durch die Analyse gewonnenen Thatsachen für entscheidender hält als theoretische Betrachtungen. Die Oxydation des Glyoxals zu Glyoxylsäure kann nicht entscheidend sein, da diese in wässeriger Lösung von Statten geht und die Aufnahme der Elemente des Wassers nicht ausgeschlossen ist. Er hat das Ammoniaksalz durch Neutralisiren reiner Glyoxylsäure mit Ammoniak dargestellt und im Vacuum verdunstet; aber die Lösung, obgleich Anfangs neutral, wird bald sauer und zwar unter Verlust von Ammoniak. Daher kann die Zusammensetzung dieses Salzes nicht als entscheidend für die Formel der Säure angesehen werden (Chem. N. **31**. 65; Ber. Chem. Ges. **8**. 188. 272.)

**Ad. Claus** und **Dörrenberg**, Ueber die *Destillationsproducte des Chlorhydrinimids*. Diese Verbindung liefert, wie früher gezeigt (Claus und Nahmacher, C.-Bl. 1872. 467) bei der trocknen Destillation eine oder mehrere flüchtige Basen, die ihrem Geruche nach lebhaft an Nicotin und Coniin erinnern. Die Vff. haben diesen Gegenstand weiter verfolgt u. die Basen zu isoliren versucht, was indess nicht vollständig gelang. Sie mussten sich mit der Darstellung des Platindoppelsalzes begnügen, welches bei der Analyse die Formel $C_{18}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$ ergab. Obwohl die sich hieraus für die Base ableitende Formel $C_{18}H_{18}N_2$ nahe mit der Summe der Formeln von 1 Mol. Coniin + 1 Mol. Nicotin $= C_{18}H_{20}N_2$ übereinstimmt, so unterlassen es die Vff. doch, einen weiteren Schluss auf die Beziehungen der vorliegenden Base zu ziehen. Aus der Mutterlauge des Platinsalzes schied sich bei längerem Stehen noch eine andere Platinverbindung aus, welche die Formel $C_{20}H_{22}N_4.2HCl.PtCl_4$ ergab. Auch hier stellt sich wieder eine eigenthümliche Beziehung zum Nicotin heraus. Denn entweder liegt diesem Salze eine einwerthige, dem Nicotin isomere (oder vielleicht auch nur durch einen Mindergehalt an Wasserstoff verschiedene, aber ihm sehr nahestehende) Base zu Grunde, oder eine zweiwerthige Base von der doppelten Moleculargrösse des Nicotins. Wenn man endlich die Mutterlauge, aus welcher sich die zuletzt beschriebene Platinverbindung beim längeren Stehen ausscheidet, vor deren Ausscheidung kocht, dann erhält man eine andere, bedeutend heller gelb gefärbte, viel platinreichere Verbindung als Niederschlag Die Untersuchung dieser Verbindung ist jedoch noch nicht so weit ausgeführt, dass sich jetzt schon genauere Angaben darüber machen liessen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 244.)

**G. Liebermann** und **G. vom Rath**, Ueber *Anthracen-* und *Anthrachinoncarbonsäure*. Die Anthracencarbonsäure, welche Graebe und Liebermann (C.-Bl. 1872. 43) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Anthracen gewannen, haben die Vff. jetzt auf eine andere Weise, nämlich auf dem Wege von der Sulphosäure durch das Nitril dargestellt. Die Analyse ergab wieder die Formel $C_{14}H_9.CO_2H$. Die Säure ist in Wasser unlöslich; in Benzol schwer, in Aether, Eisessig und Alkohol leichter löslich. Aus letzterem Mittel wird sie beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen allmälig in hübschen gelben Nadeln abgeschieden: bei schnellerem Eindampfen hingegen scheidet sie sich fast amorph aus. Die Säure zersetzt die Carbonate und bildet meist leichtlösliche Salze. Das Barium- und Kalksalz trocknen zu amorphen, schwachgelblichen Massen ein, welche bei 130° wasserfrei sind und dann die Zusammensetzung $(C_{14}H_9.CO_2)_2Ca$ und $(C_{14}H_9.CO_2)_2Ba$ haben. Das schwerlösliche Bleisalz wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Bleizuckerlösung in Flocken gefällt. Das Bariumsalz wird durch Kohlensäure nicht zersetzt, dagegen verliert das Ammoniaksalz beim Verdunsten seine Base. Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren, je nach der Reinheit, grünlich bis blau; aus von jedem Stiche ins Gelbe freien Salzlösungen wird die Säure aber immer mit gelber Farbe gefällt. Beim Erhitzen der Anthracencarbonsäure mit Natronkalk oder ihres Kalk- oder Barytsalzes für sich entsteht Anthracen, welches durch Ueberführung in Anthrachinon und Alizarin indentificirt wurde. So weit gleicht die Säure und ihre Salze im Aeusseren, der Zusammensetzung und Zersetzung der von Graebe und Liebermann auf anderem Wege erhaltenen. Doch hat eine genauere Untersuchung ergeben, dass beide Säuren nur isomer sind. Ausser anderen Verschiedenheiten wird besonders folgende hervorgehoben. Die Graebe-Liebermann'sche Säure giebt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Anthrachinon (a. a. O.). Die vorliegende Säure dagegen giebt unter gleichen Umständen *Anthrachinoncarbonsäure:*

$$C_{14}H_9.CO_2H + O_3 = H_2O + C_{14}H_7\begin{cases}O''_3\\CO_2H\end{cases}$$

Dieselbe ist in warmem Eisessig oder Alkohol mit gelbbrauner Farbe löslich u. krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in stark glänzenden, gelblichen Säulen, welche allmälig nachdunkeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 282—284°. Ihre bei 130° wasserfreien Baryt- u. Kalksalze haben die Zusammensetzung $(C_{14}H_7O_2.CO_2)_2Ba$ und $(C_{14}H_7O_2.CO_2)_2Ca$, sind schwerer löslich als die entsprechenden Salze der Anthracencarbonsäure und scheiden sich beim Eindampfen krystallinisch aus; das Bariumsalz erscheint unter dem Mikroskop in längeren Nadeln, das Calciumsalz in kleinen Schuppen. Das Bleisalz fällt durch Bleizuckerlösung. Mit Zinkstaub und Kali erhält man eine, der bekannten des Anthrachinons ähnliche Farbenreaction. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure grösstentheils unzersetzt, bei höherer Temperatur dagegen zerfällt sie in Anthrachinon und Kohlensäure, ebenso zerlegen sich ihr Kalk- und Barytsalz bei trockner Destillation. Diese Anthrachinoncarbon-

säure scheint identisch mit derjenigen zu sein, welche Weiler (C.-Bl. 1874. 675) und Fischer (C.-Bl. 1874. 676) bei der Oxydation des Methylanthracens erhielten. Eine Anthrachinoncarbonsäure lässt sich auch direct aus der Anthrachinonsulphosäure durch das Nitril darstellen. (Ber. chem. Ges. **8**. 246.)

**Riban,** Ueber die *Isomerie der Chlorhydrate* $C_{10}H_{16}$,HCl. Erhitzt man den salzs. Aether des *Borneols*, welcher die vorstehende Formel besitzt, mit alkoholischem Kali auf 180°, so verwandelt er sich in einen krystallisirten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das *Camphen*. Wasser in genügender Menge angewendet vollbringt dieselbe Zerlegung bei 100°. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **23**. 98; Ber. Chem. Ges. **8**. 1797.)

**L. Bondonneau,** *Verbindung von Kalksaccharat u. kohlens. Kalk.* (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **23**. 100.)

**L. Bondonneau,** Ueber das *Dextrin*. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **23**. 98.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**A. Leclerc,** Untersuchungen über die *Keimung*. (Ann. chim. Phys. [5] **4**. 232.)

**C. Voit,** Bemerkungen über die *Bedeutung des leimgebenden Gewebes für die Ernährung*. Vf. hat seine früheren Versuche über die Bedeutung des Leims für die Ernährung ergänzt, indem er statt Leim leimgebendes Gewebe anwendete. Als solches diente Knochenknorpel, durch Behandlung von Knochen mit verdünnter Salzsäure dargestellt. Der Hund hatte zuerst 5 Tage gehungert, die Stickstoffausscheidung war dabei bis auf 10 Grm. heruntergegangen. An 3 folgenden Tagen erhielt er 1032,3, 1076,9, 1136,5 Grm. feuchten Knorpel und je 50 Grm. Fett, woran sich wieder 3 Hungertage anschlossen. Harn und Koth wurden während des ganzen Versuches genau analysirt. Die genaueren Versuchsdetails siehe Zeitschr. f. Biologie, 1874. X. 202—245. Eingeführt wurden im Ganzen 1071,4 Grm. trockenes Osseïn mit 169,6 Grm. Stickstoff, an den 3 Fütterungstagen wurden ausgeschieden 159,58 Grm. Stickstoff, doch setzte sich die Wirkung des Osseïns noch über die beiden folgenden Tage fort. Die Gesammtmenge des vom Osseïn herrührenden Stickstoffs beträgt somit 185,2 Grm. Dazu kommt die Stickstoffausscheidung durch den Koth an den betreffenden Tagen = 9,68 Grm., im Ganzen also 194,9 Grm. ausgeschiedener Stickstoff gegenüber 169,6 Grm. eingeführten, also 25,3 Grm. mehr ausgeschieden wie eingenommen: pro Tag 8,4 Stickstoff gegenüber 10,17 Grm. beim Hunger. Schwefelsäure wurde im Harn und Koth zusammen 10,43 Grm. ausgeschieden, während das eingeführte Osseïn 11,14 enthielt. Diese Uebereinstimmung beweist, dass in der That das Osseïn im Körper zerlegt ist und nicht eiweissartige Substanz, denn diese hätte 47,8 Grm. Schwefelsäure im Harn u. Koth geben müssen. (Gelegentlich weist Vf. darauf hin, dass er zuerst auf den Schwefelgehalt des Harns neben Schwefelsäure aufmerksam gemacht hat.) Da das Osseïn noch geringe Mengen Phosphorsäure enthielt, so nahm auch der Phosphorsäuregehalt des Harnes zu. Es ist demnach erwiesen, dass das leimgebende Gewebe im Körper ebenso direct wirkt, wie der Leim selbst, nur dass es leichter in grossen Mengen vom Darme vertragen wird. Wie hoch man auch die Menge des Osseïns steigert, immer erscheint mehr Stickstoff in der Ausgabe, als das eingeführte Osseïn enthält, folglich wird stets Eiweiss vom Körper abgegeben, während bei Eiweissfütterung sehr bald eine Grenze erreicht wird, bei der die Einnahme u. Ausgabe gleich gross sind. Man ist also nicht im Stande, aus Osseïn, Fett, Aschenbestandtheilen u. Wasser eine Nahrung für den thierischen Organismus herzustellen — das Eiweiss kann darin nicht entbehrt werden: es ist nothwendig zur Neubildung von Zellen. Vf. wendet sich sodann gegen die ihm von Hoppe-Seyler bei verschiedenen Gelegenheiten gemachten Einwürfe gegen die Begriffe Organeiweiss und circulirendes Eiweiss und gegen die Anschauung (von Voit), dass der grössere Theil des zugeführten Eiweiss zersetzt wird, ohne vorher Gewebsbestandtheil geworden zu sein. Liebig hatte den Satz aufgestellt, dass im Thierkörper ein bereits organisirtes Eiweiss unter Arbeitsleistung zerlegt wird und das Eiweiss der Nahrung nur zum Wiederaufbau der zerstörten Organe dient. Da man aber fand, dass grössere Mengen Eiweiss sehr schnell als Harnstoff ausgeschieden werden, nahm man an, dass sie im Blute direct verbrennen und nannte diesen Vorgang Luxusconsumtion. Vf. hat nun zum Theil im Vereine mit Bischoff nachgewiesen, dass dieses überschüssige Eiweiss den Eiweissstand im Organismus erhöht, also nicht ein Luxus ist und hauptsächlich aus diesem Grunde die Bezeichnung Luxusconsumtion verworfen. 2. Eine ganz andere Frage ist, wo im Körper die Eiweisszersetzung stattfindet und ob dabei nur organisirtes oder auch nicht organisirtes Eiweiss zerlegt wird. Vf. ist der Ansicht, dass das in den Ernährungsflüssigkeiten enthaltene und mit diesen strömende Eiweiss hauptsächlich zerlegt werde: „circulirendes Eiweiss". Das Organeiweiss unterliegt in der Regel nicht dem Verbrauche, jedoch kann es auch unter Umständen, wie beim Hunger, abgetrennt werden und in Verwendung gerathen. 3. Wenn bei reichlicher Eiweisszufuhr die Eiweisszersetzung steigt, so kommt diese Wirkung dadurch zu Stande, dass das resorbirte Eiweiss an Orte gelangt, wo günstige Bedingungen zu seiner Zersetzung vorhanden sind — in Wechselwirkung tritt mit den Organen. Vf. verwahrt sich dagegen, dass er die Zersetzung

von Eiweiss in das Blut oder den Lymphstrom verlegt habe — er habe stets die Zellen als hauptsächlichsten Ort der Zersetzung angesehen. 4. Nach Vf. zerfällt das Eiweiss der Nahrung in Berührung mit den lebenden Geweben, ohne selbst mehr organisirt gewesen zu sein, nach Hoppe-Seyler sind dagegen die Zellen und Gewebe in beständigem Zerfall u. Wiederaufbau begriffen und die Grösse des Umsatzes richtet sich nach der Menge des zugeführten Eiweiss. Vf. findet, dass ausser dem Blute, den Epidermis- und Epithelialgebilden und den Zellen mancher Drüsen für kein anderes Organ der regelmässige Untergang und Ersatz durch neues Gewebe nachgewiesen ist — ein Vorgang, der bei der Massenhaftigkeit, in der er nach Zuführung reichlicher Eiweissmengen auftreten müsste, den Histologen nicht entgehen könne. Auch sei nicht einzusehen, wie eine vermehrte Zufuhr von Eiweiss einen vermehrten Zerfall von Geweben zur Folge haben solle. Aus diesen Gründen ist Vf. der Ansicht, dass eine Zerstörung organisirter Form nur ausnahmsweise vorkommt, die Zerlegung des in die Gewebe u. Organe imbibirten Eiweiss unter dem Einflusse der Zellen die Regel bildet. (Med. C.-Bl. 1875. 201.)

**R. Niggeler,** Ueber *Harnfarbstoffe aus der Indigogruppe.* Nach Fütterung mit Isatin (beim Hunde) nimmt die Ausscheidung der Kynurensäure zu; es scheint somit ein bisher nicht bekannter Zusammenhang zwischen der Kynurensäure und der Indigogruppe zu existiren. Wurde der nach Einführung von Isatin entleerte Harn auf $^1/_8$ abgedampft und mit Salzsäure versetzt, so färbte sich der Harn dunkel und allmälig schied sich ein Farbstoff aus, der unter dem Mikroskope in Form dunkelcarminrother, amorpher Körnchen erschien. Derselbe war auch aus menschlichem Harne nach Isatingenuss (2 Grm. pro Tag) zu erhalten. Der Farbstoff war zum Theil in Alkohol löslich, zum Theil unlöslich. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterblieb ein schwarzrothes, metallisch glänzendes Pulver, das in rothen Dämpfen sublimirte. Der Farbstoff ist wahrscheinlich identisch mit Indigoroth (Urrhodin von Heller). Der in Alkohol unlösliche Theil ist schwarzbraun, löslich in Ammoniak und Alkalien. Vf. vergleicht ihn mit Indigobraun. Nach Fütterung mit Indigoblau wurde kein derartiger Farbstoff erhalten, ebensowenig Indican. Die Fäces enthielten reichlich Indigoblau u. Vf. konnte sich überzeugen, dass nahezu die gesammte Menge des eingeführten Indigoblaues unverändert durch die Fäces ausgeschieden wird. (Med. C.-Bl. 1875. 206.)

## 7. Analytische Chemie.

**E. Reichardt** u. **C. Erhart,** *Luft und Wasser.* Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Bestimmung von Sauerstoff, Stickstoff u. Kohlensäure im Wasser und zwar mit Hinsicht auf die Bedeutung dieser Gase als Pflanzennahrung, oder, wie bei dem Sauerstoffe, zur weiteren Bildung von Pflanzennahrung, der Oxydation organischer Substanzen u. s. w. Man untersuchte destillirtes Wasser (5 Proben), Quellwasser (19), Flusswasser (2), Schneewasser (9), Regenwasser (16 Proben). (Arch. Pharm. [3] **6.** 193.)

**A. Pinchon,** Ueber eine neue *Bürette für volumetrische Analysen.* Diese Bürette dient für Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen. Sie wird durch einen Träger in einer etwa unter 30° geneigten Lage erhalten. Die Ausflussspitze ist so umgebogen, dass sie senkrecht nach unten steht. Das obere Ende ist mit einem durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, welcher mittels einer Glasröhre u. eines Kautschukschlauches mit dem Hohlraume eines starkwandigen Gummiballons in Verbindung steht. Dieser ist auf dem Bürettengestelle selbst befestigt u. so eingerichtet, dass man einen Stempel in ihn hineintreiben und wieder zurückziehen kann, um dadurch die in ihm enthaltene Luft zu comprimiren, resp. zu verdünnen. Die Handhabung des Stempels kann entweder direct durch den Druck der Hand oder durch Vermittelung einer Schraube bewirkt werden. Letzteres in dem Falle, wenn man die Flüssigkeit tropfenweise ausfliessen lassen will. (C. r. **80.** 573.)

**R. Engel,** Ueber *die Reduction einiger stickstoffhaltiger Substanzen des Organismus* Jacquemin hat gezeigt, dass durch Einwirkung von unterchlorigs. Natron auf ein Gemenge von Phenol und Anilin eine intensiv blaue Färbung auftritt. Er hat weiter das Verhalten dieses Reagens auf Gemenge von Phenol mit Ammoniak, Methylamin und Aethylamin geprüft und gefunden, dass die Färbung um so intensiver auftritt, je complicirter das mit dem Phenol gemischte Ammoniakmolekül ist (Rev. med. de l'Est **1.** 359). Vf. hat diese Farbenreaction auf verschiedene im Organismus vorhandene stickstoffhaltige Verbindungen ausgedehnt und ausserdem noch das Verhalten derselben gegen Pyrogallussäure und Eisenchlorid sowie gegen das Nessler'sche Reagens studirt. Wenn man nach Jacquemin überschüssiges Pyrogallol mit einer Eisenchloridlösung mischt, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von einer Spur Ammoniak eine dunkelviolet-blaue Färbung annimmt; ebenso wie das Ammoniak verhalten sich andere Ammoniakbasen. Die Reaction ist so empfindlich, dass sie der Lackmusreaction vorzuziehen ist. Was das *Nessler'sche Reagens* betrifft, so wird es bekanntlich dargestellt, indem man eine Lösung von 2 Grm. Jodkalium in 50 C.-C. Wasser in der Wärme mit Quecksilberjodid sättigt, erkalten lässt, dann mit 20 C.-C. Wasser verdünnt und 2 Thle. dieser Lösung mit 3 Thl. conc. Kalilauge mischt. Vf.

hat das Verhalten dieser drei Reagentien zu folgenden Substanzen untersucht: Glykokoll, Leucin, Taurin, Kreatin, Kreatinin, Tyrosin, Xanthin, Hypoxanthin, Harnstoff, Harnsäure und Alloxan. Die Resultate sind folgende: 1. *Einwirkung von unterchlorigs. Natron auf Phenol* bei Gegenwart der betreffenden Substanzen in Glykokoll u. Leucin: blaue Färbung. — Taurin: blaue Färbung, sehr empfindlich. — Xanthin, Hypoxanthin, Harnstoff und Alloxan: grünlich-blaue Färbung. — Kreatin, Kreatinin und Tyrosin: keine Färbung oder höchstens ein kaum wahrnehmbarer schwach grünlicher Schimmer. — Harnsäure: schön rothe Färbung, bei überschüssigem Hypochlorid in Grün übergehend. — 2. *Pyrogallussäure und Eisenchlorid* werden nur durch Kreatin geblaut; alle übrigen Substanzen geben keine Färbung. — 3. Das *Nessler'sche Reagens* wird nicht gefällt durch Glykokoll, Leucin, Taurin, Tyrosin und Harnstoff; gelb gefällt durch Xanthin, Hypoxanthin, Harnsäure und Alloxan; Kreatinin giebt einen Niederschlag, welcher anfangs blassgelb erscheint, aber sehr rasch schwarz wird; Kreatin dagegen erzeugt eine gelbe Fällung, deren Farbe erst nach langem Kochen in Schwarz übergeht. (Journ. Pharm. Chim. [5] **21**. 194.)

**Aug. Vogel**, Zur *Hopfenprobe*. Mit dem Ausdrucke „Hopfenprobe" bezeichnet man im Allgemeinen die Versuche, welche zu entscheiden bezwecken, ob eine Hopfensorte geschwefelt sei oder nicht. Sie besteht bekanntlich darin, dass man den zu untersuchenden Hopfen vorher in Wasser aufgeweicht, oder dessen wässerigen Auszug, mit Wasserstoffgas im status nascens in Berührung bringt, wobei die schweflige Säure in Schwefelwasserstoff umgesetzt wird, welche man durch ein auf die Oeffnung des Kolbens gebrachtes Bleipapier oder durch ein mit Nitroprussidnatrium befeuchtetes Papier nachweist. Als Wasserstoffgasentwickler wird statt des Zinkes nach einer neueren von Griessmayer vorgeschlagenen Methode Natriumamalgam angewendet. Was nun erstere Methode, Wasserstoffgas aus Zink und Salzsäure zu entwickeln, betrifft, so ist es zunächst die chemische Reinheit des Zinkes, welche hiebei ganz besondere Rücksicht verdient. Man weiss, dass es mit Schwierigkeiten verbunden ist, Eisenfeile zu erhalten, welche bei Behandlung mit Säuren von Schwefelwasserstoff ganz freies Wasserstoffgas entwickelt. Vf. hat bisher nicht gewusst, dass auch granulirtes als chemisch rein bezeichnetes Zink mit Salzsäure behandelt bisweilen etwas Schwefelwasserstoff erkennen lässt. In zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Proben von Zink und Salzsäure ausgeführt, auch mit solchen, die zur Marsh'schen Arsennachweisung dienten, konnte deutliches Braunfärben des darüber gehaltenen Bleipapiers beobachtet werden. Selbstverständlich könnte die Reaction ebensowohl von der Salzsäure, als vom Zink verursacht sein. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass eine spontane Entwickelung von Schwefelwasserstoff aus den Versuchsmaterialien, wenn sie auch noch so gering ist, auf die Hopfenprobe von bedeutendem, höchst störendem Einflusse sein müsse. Dringend nothwendig scheint es daher, Zink und Salzsäure, welche zur Hopfenprobe verwendet werden sollen, in einem Vorversuche auf ihre Reinheit zu prüfen, ebenso wie dies mit den Materialien bei gerichtlichen Untersuchungen auf Arsen geschieht. Am besten dürfte es sein, wenn man aus Zink und Salzsäure in einem Kolben vorerst einige Zeit — mehrere Minuten — Wasserstoffgas entwickeln lässt und erst nachdem sich während dieser Zeit an einem darüber gehaltenen Bleipapier nicht die mindeste Farbenveränderung wahrnehmen lässt, den zu untersuchenden Hopfen zusetzt. Tritt nun sogleich eine deutliche Schwärzung des Bleipapieres auf, so darf man wohl einigermaassen sicher sein, dass dies vom Hopfen herrühre. Mit Vortheil bedient sich der Vf. zur Hopfenprobe statt des vorgeschriebenen enghalsigen Kolbens eines weiten Cylinderglases mit breitem, geschliffenem Rande, auf welches ein Aufsatz mit röhrenförmigem Fortsatze passt. Diese Vorrichtung ist sehr bequem zu entleeren und kann daher ohne Mühe zur Vornahme zahlreicher Versuche nacheinander verwendet werden. Das Rohr, aus welchem das Gas zu entweichen hat, verschliesst man, um die salzsauren Dämpfe zurückzuhalten, mit einem lockeren Baumwollenpfropfen. Unter Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln glaubt Vf., dass man wohl jede Unsicherheit für die Hopfenprobe von dieser Seite wenigstens vermeiden werde. Am tauglichsten hat er bis jetzt gewöhnliches Zinkblech, wenngleich dieses nicht ganz frei von Blei u. Zinn ist, zum Zwecke der Hopfenprobe gefunden. Aber der Hopfenprobe mit Zink u. Salzsäure stellt sich noch eine andere Schwierigkeit entgegen. Vf. hat nämlich wiederholt zu beobachten Gelegenheit gehabt, dass verschiedene getrocknete Pflanzentheile, bei welchen von einer absichtlichen Schwefelung keine Rede sein kann, in der erwähnten Weise mit Zink und Salzsäure behandelt, Schwefelwasserstoff entwickeln. So z. B. zeigten abgefallene dürre Baumblätter mitunter deutliches Braunfärben des Bleipapieres, ebenso getrocknete Malven-, Lindenblüthen u. a. Dieser Umstand erscheint keineswegs ganz unbedenklich für die Hopfenprobe. Ob durch die starke Erwärmung, welche die energische Entwicklung von Wasserstoffgas durch Zink und Salzsäure begleitet, der in manchen Vegetabilien vorkommende Schwefelgehalt die Bildung von Schwefelwasserstoff veranlassen könne, lässt Vf. vorläufig unentschieden. Es mag erwähnt werden, dass mehrere Lupulinsorten, Biersorten und Bierextracte untersucht wurden, welche nicht mit Natriumamalgam, mit Zink- u. Salzsäure aber deutlich Schwefelwasserstoffgas entwickelten. Hiernach verdient das Natriumamalgam vor dem Zink als Wasserstoffgasentwickler den Vorzug. Unter den gehörigen

Vorsichtsmaassregeln ist hier eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus den Materialien — Quecksilber und Natrium — nicht zu befürchten. Das zur Herstellung des Amalgams dienende Natrium ist, wie bei Beschreibung der Methode hervorgehoben wird, auf das Sorgfältigste von Incrustationen des zur Aufbewahrung des Natriums dienenden Petroleums zu reinigen. Vf. macht auf diesen Umstand noch besonders aufmerksam. In einem Versuche wurden die abgeschnittenen Incrustationen in einem Kolben mit Wasser übergossen; das sich hierbei entwickelnde Wasserstoffgas färbte ein darüber gehaltenes Bleipapier deutlich braun. Das eingehende Studium der Veränderungen, welche die einzelnen Bestandtheile des Hopfens durch Schwefeln erfahren, könnte in der Folge ein Mittel an die Hand geben, eine auf anderen Principien beruhende Hopfenprobe aufzufinden. Man behauptet (ob mit Grund?), dass durch das Schwefeln des Hopfens dessen Gerbsäure in Gallussäure übergeführt werde. Wenn dies richtig ist, so liesse sich wohl darauf eine Unterscheidung geschwefelten und ungeschwefelten Hopfens gründen. (N. Rep. Pharm. **24**. 41.)

**F. Sestini** und **G. del Torre**, Vergleichende Untersuchungen über die bei der Weltausstellung zu Wien 1873 ausgestellten *italienischen Weine*. (Landw. Vers.-St. **17**. 424; C.-Bl. 1874. 678.)

---

# Ueber die Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs und des Leins,

von

Jos. Boehm.

(Schluss.)

## Tabellen.

### Versuche mit Raphanus sativus.

I. Ueber den Einfluss von Licht und kohlensäurefreier Luft auf die Stärkebildung in den Keimblättern.

A. Im Dunkeln gezogen, dann frei oder über Kalilauge oder unter Zinncylinder ans Fenster gestellt.

α. Im Warmhause bei einer Temperatur von 18—25°C. cultivirt.

| Beleuchtung und Culturzeit | | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|---|
| Dunkel | Hellschatten | | | |
| 5. — 10. Dec. | — | — | 221 | 32 |
| „ | 10.—12. Dec. | frei | 186 | 79 |

β. Im Cabinete in einem Kasten neben der Meissner'schen Luftheizung vom 15. Dec. Abends bis 20. Dec. 12 Uhr gezogen und dann im chemischen Laboratorium ans Fenster gestellt. Die Temperatur variirte im Kasten von 15—31°, im Zinkcylinder von 17—28° und im Glascylinder von 19—34° C.

| Beleuchtung | Culturzeit | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|---|
| Im Kasten | 15.—20. Dec. | — | 227 | 69 |
| Unter dem Zinncylinder | Bis 21. Dec. 4 Uhr | — | 196 | 46 |
| Sonne | „ | frei | 203 | 78 |
| „ | „ | Kalil. | 189 | 73 |
| Unter dem Zinncylinder | Bis 22. Dec. 4 Uhr | — | 177 | 30 |
| Sonne | „ | frei | 192 | 64 |
| „ | „ | Kalil. | 153 | 76 |

γ. Im Gaszimmer bei einer Temperatur von 7—9° C. vom 4. bis 23. Dec. 11 Uhr cultivirt und dann im chemischen Laboratorium ans Fenster gestellt.

| Beleuchtung | Culturzeit | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|---|
| Im Gaszimm. | 4.—23. Dec. | — | 192 | 28 |
| Unter dem Zinncylinder | Bis 24. Dec. 4 Uhr | — | 181 | 30 |
| Sonne | „ | frei | 167 | 55 |
| „ | „ | Kalil. | 175 | 42 |
| Unter dem Zinncylinder | Bis 25. Dec. 4 Uhr | — | 136 | 44 |
| Sonne | „ | frei | 122 | 74 |
| „ | „ | Kalil. | 134 | 82 |

δ. Im Kalthause bei einer Temperatur von 5—6° C. vom 6. bis 27. December 9 Uhr Morgens im Dunkeln gezogen und dann im Warmhause bei abgehaltenem directen Sonnenlichte (also im Hellschatten) ans Fenster gestellt.

| Beleuchtung | Culturzeit | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|---|
| Im Kalthause | 6.—27. Dec. | — | 174 | 12 |
| Unter dem Zinncylinder | Bis 28. Dec. 4 Uhr | — | 184 | 17 |
| Hellschatten | „ | frei | 161 | 25 |
| „ | „ | Kalil. | 209 | 10 |

B. Die ganze Zeit über unter dem Zinncylinder, frei oder über Kalilauge cultivirt.

*α.* Im Warmhause am Fenster, bei abgehaltenem directen Sonnenlichte.

| Beleuchtung | Culturzeit | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|---|
| Unter dem Zinncylinder | 22.—29. Dec. | — | 228 | 29 |
| Hellschatten | „ | frei | 246 | 68 |
| „ | „ | Kalil. | 267 | 72 |

*β.* Im chemischen Laboratorium, theils im Dunkelschatten, theils im directen Sonnenlichte.

| Beleuchtung | Culturzeit | Frei oder über Kalilauge | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|---|
| Unter dem Zinncylinder | 24.—31. Dec. | — | 194 | 38 |
| Dunkelschatten | „ | frei | 242 | 61 |
| „ | „ | Kalil. | 248 | 56 |
| Sonne | 24. D.-2. Jan. | frei | 207 | 86 |
| „ | „ | Kalil. | 230 | 89 |

II. Ueber den Einfluss von Licht, bei welchem keine Zersetzung der Kohlensäure durch grüne Blätter bewirkt wird (Dunkelschatten) auf die Stärkebildung in den Keimblättern des Rettigs.

Die Keimblätter der offen gezogenen Pflänzchen waren nur blassgrün; die gar nicht ergrünten wurden entfernt.

| Culturort und Beleuchtung | Culturzeit | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|
| Cabinet, hinten an der Wand, offen. T. = 15—29° C. | 24.—31. Dec. | 268 | 53 |
| Ebenda, unter einem Topfe | „ | 242 | 47 |
| Cabinet, halb verdunkelt, offen. T. = 15—29° C. | 31. Dec. bis 7. Jan. | 214 | 46 |
| Ebenda, unter einem Topfe | „ | 195 | 58 |
| Gaszimmer, offen T. = 7—9° C. | 22. Dec. bis 20. Jan. | 197 | 53 |
| Ebenda, unter einem Topfe | „ | 229 | 34 |

III. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Stärkebildung in den Keimblättern der im Dunkeln gezogenen Rettigpflänzchen.

A. Blieben während der ganzen Culturzeit an derselben Stelle.

| Culturort und Temperatur | Culturzeit | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|
| Warmhaus. T. = 18—25° C. | 12.—16. Nov. | 86 | 20 |
| „ „ | 12.—17. Nov. | 74 | 11 |
| „ „ | 5.—10. Dec. | 221 | 32 |
| „ „ | 6.—12. Dec. | 166 | 12 |
| Ebenda, unter dem Zinncylinder | 22.—29. Dec. | 228 | 29 |
| Chemisches Laboratorium. T. = 17—27° C. | 24.—31. Dec. | 194 | 38 |
| Cabinet. T. = 15—31° C. | 7.—15. Nov. | 81 | 79 |
| „ „ | 11.—19. Nov. | 68 | 86 |
| „ „ | 11.—24. Nov. | 59 | 21 |
| „ „ | 6.—12. Dec. | 209 | 42 |
| „ „ | 15.—20. Dec. | 227 | 69 |
| „ T. = 15—29° C. | 24.—31. Dec. | 242 | 47 |
| „ „ | 31. Dc.-7. Jan. | 195 | 58 |
| Schreibzimmer T. = 9—10° C. | 5.—20. Dec. | 272 | 49 |
| Gaszimmer. T. = 7—9° C. | 4.—23. Dec. | 192 | 28 |
| „ „ | 22. D.-20. Jan. | 229 | 34 |
| Kalthaus. T. = 5—6° C. * | 11.—24. Nov. | 111 | 28 |
| „ „ | 11. N.-1. Dec. | 97 | 23 |
| „ „ | 6.—27. Dec. | 174 | 12 |

* Es wurden nur die entwickelteren Pflänzchen gesammelt.

B. Wurden zuerst in einem relativ warmen Orte a. gezogen und dann in einen kalten Raum b. gestellt.

| Culturort a. | Culturzeit in a. | Culturort b. | Culturzeit in b. | Zahl der untersuchten Pflanzen | Procentzahl der mit Jod dunkel gef. Cotylen |
|---|---|---|---|---|---|
| Warmhaus T. = 18-25° | 6.—12. Dec. | — | — | 166 | 12 |
| „ | „ | Kalthaus T. = 5—6° C. | 12.—14. Dec. | 193 | 15 |
| Cabinet T. = 15-31° | 6.—12. Dec. | — | — | 209 | 42 |
| „ | „ | Schreibzimmer T. = 9—10° C. | 12.—14. Dec. | 177 | 35 |
| „ | „ | Gaszimmer T. = 7° C. | „ | 201 | 64 |

Aus Wien. Sitzungsber. 69. als Separatabdruck vom Vf. mitgetheilt).

# Kleine Mittheilungen.

**Entdeckung von Wismuth in Mexico**, von G. v. Uslar. Am 15. April 1873 benachrichtigte der in San Luis Potosi wohnende Apotheker Florencio Cabrera die medicinische Gesellschaft in Mexico, dass er in der Umgebung seines Wohnortes Wismuthocher entdeckt habe, und übersandte der Gesellschaft einige Exemplare des Minerales, sowie des daraus dargestellten regulinischen Wismuths. Diese Nachricht wurde in Mexico mit grossem Interesse aufgenommen, da bis dahin das Vorhandensein von Wismutherzen in der Republik Mexico unbekannt war. Am 1. Juni desselben Jahres liess Cabrera der genannten Gesellschaft durch den Dr. med. Soriano eine Brochure überreichen, welche unter dem Titel: „Descubrimiento y estudio del Bismuto en el Estado del San Luis Potosi" die Geschichte der Entdeckung des Wismuths in San Luis Potosi, und einige Bemerkungen über das Wismuth im Allgemeinen, sowie auch über die gefundenen Erze im Besonderen enthält. Der Vf. schildert mit einer anerkennenswerthen Genauigkeit all und jede Operation, der er die fraglichen Erze unterzog. Da seine Untersuchungsmethoden aber nicht von den allgemein bekannten abweichen, so kann hier von einer Wiedergabe abgesehen und sich darauf beschränkt werden, eine kurze Mittheilung desjenigen zu machen, was sich auf die Entdeckung des Wismuths in San Luis Potosi bezieht. Bemerkt sei noch, dass fast gleichzeitig mit der Entdeckung des Wismuths in San Luis durch Cabrera auch Wismutherze im Staate Guanajuato durch Vincente Fernandez, sowie im Staate Aguascalientes durch Mariano Barcena aufgefunden wurden. Nähere Nachrichten von den beiden letzten Fundorten liegen uns bis jetzt nicht vor. Der Dr. Soriano überreichte der Sociedad medica in Mexico mit der angeführten Brochure eine Sammlung von 38 Exemplaren verschiedener Erze etc., welche sich auf die Entdeckung des Wismuths in San Luis beziehen. Eine ganz gleichwerthige Sammlung, sowie verschiedene Exemplare der Brochure übersandte Soriano Vf. mit dem Ersuchen, die Sammlung und eine Brochure der Akademie der Wissenschaften in Berlin zuzustellen.

In südwestlicher Richtung von San Luis Potosi, Hauptstadt des Staates gleichen Namens, erhebt sich eine Gebirgskette, welche in den von der Stadt aus sichtbaren Theilen die Namen Sierra de San Miguelito, Sierra de Escalerillas, Cerros del Desierto und Sierra de Mezquitle führt. — Der höchste Punkt dieses, hier die Wasserscheide zwischen dem Atlantischen und Stillen Oceane bildenden Höhenzuges, erhebt sich unter dem Namen „Picadio de los Alamitos" ca. 1000 Mtr. über dem Meere. Das Gebirge selbst besteht im Wesentlichen aus Porphyren. In den beiden zu dem Gebirge gehörenden Bergen Mesa de la Cruz und Mesa de San José Buenavista, sowie an vielen anderen Orten des Gebirges findet man zahlreiche aufgegebene, wahrscheinlich zum Aufsuchen von Zinnerzen in verschiedenen Zeiten mehr oder weniger tiefgetriebene Grubenbaue, sogen. catas, denn noch heute finden viele der Gebirgsbewohner ihren Unterhalt durch das Sammeln von nierenförmigem Zinnerze, welches sie unter dem Namen cassiterita in den Handel bringen und das sie in den im Gebirge gebildeten Seifen gewinnen.

Aus einem der erwähnten, in der Mesa de San José Buenavista belegenen alten Grubenbaue, welcher traditionellen Nachrichten zufolge im Jahre 1814 wegen des Unabhängigkeitskrieges verlassen wurde, brachte ein Zinnwäscher (Pepinador de estaño) Namens Silverio Sustaita einen Stein, den er dem Silberschmiede Nazario Salazar mit dem Ersuchen übergab, ihm ein Mittel anzugeben, das darin enthaltene spröde Zinn geschmeidig zu machen. Salazar und ein gewisser Guzmann schmolzen den Stein in einem Tiegel unter Zusatz von Tequesquite (B.- u. H.-Ztg. 1872. 135) und erhielten verschiedene in der Schlacke vertheilte Kügelchen eines ihnen unbekannten Metalles. Im Januar 1873 übergab Guzman Hrn. Cabrera die Producte der Schmelzung, welcher die Metallkügelchen als Wismuth erkannte, da er, wie er in seiner Brochure sagt, kurz vorher in der Hacienda de los Cedros Schwefelwismuth gefunden und dadurch veranlasst wurde, die Eigenschaften des Wismuths genauer zu studiren. Später sind in verschiedenen der auflässigen Gruben Wismutherze gefunden, wie aus der Bemerkung Cabrera's hervorgeht, dass er Erze aus verschiedenen Gruben analysirte. — Uebrigens vermuthet derselbe, dass man es hier mit einer neuen Mineralspecies zu thun habe. Er schliesst dies einestheils aus dem krystallisirten, resp. krystallinischen Auftreten, anderentheils aus der verschiedenen Zusammensetzung. Vf. möchte aber annehmen, dass diese Vermuthung eine irrige ist, denn es ist bekannt, dass Wismuthocher sowohl als Ueberzug des gediegenen Wismuthes, als auch in Afterkrystallen des Wismuthglanzes auftritt und dürfte letzteres hier der Fall sein. Hinsichtlich der Zusammensetzung stützt sich Cabrera auf eine Analyse von Lampadius:

| | Cabrera. | | Lampadius. |
|---|---|---|---|
| 1. Wismuthoxyd | 93,05 | Wismuthoxyd | 86,3 |
| 2. Wasser | 4,06 | Wasser | 3,4 |
| 3. Spatheisenstein | 1,64 | Eisenoxyd | 5,2 |
| 4. Thonerde | 1,07 | Kohlensäure | 4,1 |
| 5 Wolfram | 0,05 | | |
| 6. Silicate | 0,06 | | |
| Verlust | 0,07 | | |
| | 100,00 | | 99,0 |

Cabrera bezeichnet die Bestandtheile 3—6 als zufällige Gemengtheile und berechnet dann die Zusammensetzung seines Wismuthochers zu

| | |
|---|---|
| $Bi_2O_3$ | 95,24 |
| HO | 4,76 |
| | 100,00 |

Nun ist aber bekannt, dass Wismuthocher häufig Kohlensäure anzieht, also in der Analyse von Lampadius gewissermaassen auch einen zufälligen Bestandtheil ausmacht, ebenso dürfte es sich mit dem Eisenoxyde verhalten, denn bei anderen Autoren ist der Wismuthocher nur als Wismuthoxyd verzeichnet.

Aus diesen Gründen glaubt Vf. annehmen zu müssen, dass eine neue Mineralspecies hier nicht vorliegt.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass bereits mehrere Gruben in dem Gebirge bei San Luis zur Gewinnung von Wismutherzen eröffnet sind, ob mit gutem Erfolge, ist nicht bekannt. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **34**. 61.)

**Darstellung und Verwendung des Ammoniaks**, nach einem Berichte von Seidel. Bis zum Anfange der 60 er Jahre musste die Fabrication von Ammoniaksalzen im Verhältnisse zu der Menge des vorhandenen Rohmateriales als eine geringe bezeichnet werden. Die Preise der Producte waren nicht hoch genug, um zu einer vermehrten Production aufzufordern, die technischen Manipulationen endlich waren meist ziemlich primitiver Natur. In letzter Zeit und ganz besonders seit 1870 hat aber die Verwerthung des schwefelsauren Ammoniums für die Zwecke des Landbaues von Jahr zu Jahr zugenommen und die technische wie commercielle Entfaltung der Industrie hat begreiflich mit der erhöhten Nachfrage gleichen Schritt gehalten. Von den im Handel vorkommenden Ammoniaksalzen hat das Sulphat eine ganz überwiegende Bedeutung; es wird fast ausschliesslich in der Landwirthschaft oder in der Alaunfabrication verwerthet. Auch die Anwendung von kaustischem Ammoniak hat stark zugenommen, dagegen ist der Verbrauch von sublimirtem und krystallisirtem Salmiak sehr zurückgetreten, so dass in vielen Fabriken die Einrichtungen für diesen Industriezweig aufgegeben und durch Apparate zur Darstellung von Ammoniumsulphat ersetzt worden sind.

Die Quellen des Ammoniaks sind in der Hauptsache dieselben geblieben. Voran stehen noch immer die sogen. Ammoniak- oder Gaswässer der Steinkohlengasfabriken, denen gegenüber alle übrigen von der Industrie ausgebeuteten Quellen vollständig verschwinden. Das Ammoniak- oder Gaswasser, welches sich theils in den Condensatoren, theils in den Waschapparaten der Steinkohlengasfabriken ansammelt, besteht aus einer Lösung von flüchtigen und fixen Ammoniakverbindungen in sehr veränderlichem Verhältnisse. Die ersteren bestehen aus Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat und freiem Ammoniak, die letzteren hauptsächlich aus den Ammoniumsalzen der Rhodanwasserstoff- und unterschwefligen Säure neben Spuren von Ammonium-Sulphat und -Chlorid. Der Gehalt des Gaswassers an Ammoniakverbindungen ist ein sehr wechselnder; da es aber im Interesse der Gasreinigung liegt, das Ammoniak möglichst vollständig zu absorbiren und thunlichst starke Concentration den Werth des Gaswassers wesentlich erhöht, so liefern die Gasfabriken in letzter Zeit das Wasser von meist höherem Ammoniakgehalte als früher.

Die annähernde Werthbestimmung des Ammoniakwassers wird mit dem Aräometer ausgeführt; da jedoch das Volumgewicht des Gaswassers sowohl durch die Qualität des ursprünglich zum Waschen des Gases verwendeten Wassers als auch durch die Anwesenheit fremdartiger Bestandtheile erheblich beeinflusst wird, so ist die aräometrische Werthbestimmung eine sehr unsichere, wie folgende Tabelle erweist, in welcher die bei der Analyse verschiedener, nach der Anzeige des Aräometers gleichwerthiger Gaswasser erhaltenen Versuchsprocente zusammengestellt sind:

Grade Beaumé von 15° C.

| 2° | 2,50° | 3° | 3,50° | 4° | 4,50° | 5° | 6° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,16 | 1,30 | | | | | | |
| 1,42 | 1,43 | | | | | | |
| 1,50 | 1,63 | 1,63 | | | | | |
| 1,77 | 1,77 | 1,76 | | | | | |
| | 1,98 | 1,90 | 1,87 | | | | |
| | 2,18 | 2,10 | 2,00 | | | | |
| | 2,65 | 2,38 | 2,24 | | | | |
| | | 2,45 | 2,40 | 2,55 | | | |
| | | | 2,72 | 2,72 | 2,79 | | |
| | | | | 2,90 | 2,85 | | |
| | | | | 3,40 | 3,06 | | |
| | | | | | 3,40 | | |
| | | | | | 3,53 | 3,67 | 3,74 |

Der Gehalt an fixirtem Ammoniak ist durchschnittlich 0,3 p. c., gleichgültig, ob die Ariometergrade höhere oder niedere sind. Der Schwefelgehalt ist im Mittel 0,38 bis 0,50 p. c.

Die Verarbeitung des Gaswassers geschieht jetzt fast allgemein in der Weise, dass man das Gas durch Destillation in eisernen Kesseln austreibt, indem man die Kessel entweder durch directes Feuer oder durch gespannten Dampf erhitzt oder indem man gleichzeitig in die erwärmte Flüssigkeit Luft einbläst. Einige englische Fabrikanten bedienen sich ähnlicher Apparate wie die Scrubbers der Glasfabriken, in denen das Gaswasser von oben einfliesst, während der gespannte Dampf von unten aufsteigt, ein Verfahren, welches insofern zu beanstanden ist, als solche Fabriken Kalk entweder gar nicht oder doch nur in sehr unzweckmässiger Weise zur Anwendung bringen können.* In der Fabrik von VAN DER ELST und MATTHES in Amsterdam werden die Gaswässer der meisten holländischen Gasanstalten, welche dem Etablissement in besonders construirten Barken auf den zahlreichen Kanälen zugehen, in folgender Weise auf Ammoniumsulphat verarbeitet.

Die Wasser werden aus eisernen Destillirgefässen, welche 35 bis 50 Hectolit. Flüssigkeit fassen, durch gespannten Dampf destillirt, welcher von fünf Dampfkesseln von je 30 Pferdekr. geliefert wird. Die Destillirkessel stehen in gleicher Höhe und bilden jedes Mal paarweise einen Apparat, aus welchem man, da die Kessel durch Wechselhähne in Verbindung stehen, alternirend destilliren kann. Die flüchtigen Ammoniakverbindungen werden zunächst ohne Kalkzusatz abdestillirt, alsdann wird die zur Zersetzung der fixen Ammoniaksalze nöthige Menge Kalkmilch durch Dampfdruck eingeführt. Die Destillationsproducte gelangen zunächst in einen Sammelapparat und von hier durch fünfzöllige Ventilhähne abwechselnd in grosse Schwefelsäurerecipienten, in welchen das Ammoniak ohne den geringsten Verlust absorbirt wird, da die Hähne gestatten, die Producte beliebig aus dem einen in den anderen Recipienten zu leiten. Die überschüssigen Wasserdämpfe, denen reichliche Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure beigemengt sind, werden durch einen besonderen Schornstein mit einer geeigneten Feuervorrichtung zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffes aus den Recipienten entfernt. Auf dem Wege dahin werden diese Dämpfe durch lange Röhrenleitungen geführt, welche das zu destillirende Gaswasser auf 50 bis 60° vorwärmen. Ausser erheblicher Ersparniss an Brennmaterial wird hierdurch noch der weitere Vortheil erreicht, dass sich aus dem Schwefelwasserstoffe die grössere Menge von Wasserdampf niederschlägt, was die Verbrennung des Gases wesentlich erleichtert. Die Jahresproduction der Fabrik von VAN DER ELST u MATTHES beträgt etwa 1200 Tonnen Ammoniumsulphat.

Alle Fabriken, die Gaswasser in grösserem Maassstabe verarbeiten, sind genöthigt, mit der grössten Sorgfalt die schädlichen Emanationen zu überwachen, welche mit dieser Industrie unzertrennlich verbunden sind. Nicht nur erfahren, wenn geeignete Vorrichtungen fehlen, die Adjacenten durch die massenhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff eine empfindliche Schädigung, sondern auch die Arbeiter werden in den Fabriken von heftigen Augenentzündungen heimgesucht. Der Fortschritt nach dieser Richtung besteht wesentlich in der Verbesserung der Brenner (zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffes) und der Construction von Schornsteinen mit erhöhter Zugkraft.

Als eine erhebliche Verbesserung müssen ferner noch die Sicherheitsventile angeführt werden, welche neuerdings an keinem Destillirkessel mehr fehlen. Obschon diese Apparate bei normalem Betriebe unter geringem Drucke arbeiten, so können doch auf verschiedene Weise Verstopfungen in den Gasentbindungsröhren eintreten, welche leicht zu Kesselexplosionen Veranlassung geben, wie solche im Jahre 1867 in den Etablissements von VAN DER ELST und MATTHES in Amsterdam u KUNHEIM u. Co. in Berlin vorgekommen sind. Durch Einführung von Ventilen sind diese Gefahren ein für alle Mal völlig beseitigt.

*Anwendung des Ammoniaks.* Wie bereits erwähnt, hat sich namentlich der Verbrauch von Ammoniumsulphat in der Landwirthschaft mehr und mehr eingebürgert. Dem Guano und allen fermentirenden Düngmitteln gegenüber besitzt dieses Salz den grossen Vorzug, dass das Ammoniak in demselben gebunden ist, und wenn auch infolge dieses Umstandes die Wirkung desselben ein

---

*Der in der Fabrik von JAFFÉ & DARMSTÄDTER in Berlin zur Salmiakgeistfabrication angewendete Apparat besteht aus drei übereinanderliegenden Kesseln von ca. 50 Hectol. Inhalt, von denen die beiden untersten durch directe Feuerung erhitzt werden und mit Rührwerk zur innigen Mengung des Kalkes mit dem Gaswasser und Verhütung des Anbrennens des Kalkes versehen sind. Der oberste Kessel dient als Vorwärmer und gewissermaassen als Dephlegmator. Vom dritten Kessel wird das Gas zur Entfernung des noch beigemengten Wasserdampfes durch ein möglichst ausgedehntes, am besten 60—70′ langes System von Liebig'schen Kühlern geführt und gelangt von da endlich in die Waschflaschen und Condensationsapparate, die unter sich wieder durch mit Holzkohle gefüllte Rohre verbunden sind, welche etwaige Reste von Empyreuma entziehen sollen. Durch genügende Länge der Rohrleitung und Einschaltung mehrerer Waschflaschen gelingt es, einen völlig chemisch reinen Salmiakgeist zu erzielen. Bei der Darstellung des Salmiakgeistes ist es selbstverständlich erforderlich, die ganze Menge des zur Zersetzung nöthigen Kalkes vor Beginn der Operation in die Kessel einzubringen, da sonst leicht eine Verunreinigung des Productes durch flüchtige Ammoniakverbindungen (Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat) stattfinden würde.

langsamere ist als die des Guano, so erweist sie sich doch auch von entschieden grösserer Nachhaltigkeit.* Auch die Production von kaustischem Ammoniak hat sich ganz erheblich gesteigert.

Grosse Mengen davon werden von der Carré'schen Eismaschine in Anspruch genommen, welche, obwohl immer noch mit mancherlei Mängeln behaftet, gleichwohl mit jedem Tage grössere Verbreitung findet.

Kaustisches Ammoniak findet ferner auch eine sich mehr und mehr steigernde Verwerthung in den tinctorialen Industrien. Die allerneueste Zeit hat endlich eine unerwartete Anwendung desselben für die Indigobereitung auf Java gebracht. Nach dem alten Verfahren wurde bei der Darstellung des Farbstoffes aus den verschiedenen Indigofera-Arten der gährenden Masse Kalk zugesetzt. Ein belgischer Chemiker, J. Sayers in Djocjocarta auf Java, hat dort eine neue Bereitungsweise eingeführt, indem er der Flüssigkeit während der Gährung statt des Kalkes Ammoniak hinzufügt und auf diese Weise einen reineren Farbstoff erzielen soll. (Schluss folgt.

**Ueber die schädliche Einwirkung des Hüttenrauches und des Steinkohlenrauches auf das Pflanzenwachsthum**, von A. Stöckhardt. Zahlreiche, seit dem J. 1849 bis in die neueste Zeit ausgeführte Untersuchungen ergaben, dass die durch den Hüttenrauch bewirkte Störung des Wachsthumes der Wald- und Obstbäume, demnächst der Feldfrüchte weder dem Arsen- und Bleigehalte des Hüttenrauches, noch der fein zertheilten Kohle, sondern ausschliesslich dem Gehalte des Hüttenrauches an schwefliger Säure zuzuschreiben ist. Auf dieselbe Ursache ist auch die Schädlichkeit des Rauches der stets Schwefelkies enthaltenden Steinkohlen zurückzuführen. Die schädliche Wirkung des Steinkohlenrauches ist natürlich eine geringere, als diejenige des Hüttenrauches, welcher wegen des Schwefelgehaltes der Erze reicher an schwefliger Säure ist. Nach den in der Umgebung von Zwickau gemachten Beobachtungen schützt eine Entfernung von 630 Mtr. selbst die empfindlichste Vegetation gegen die Wirkung gewaltiger Rauchmassen, vorausgesetzt, dass dieselben durch genügend — 25 Mtr. hohe Schornsteine entweichen. Rücksichtlich der grösseren oder geringeren Empfindlichkeit der Bäume und Sträucher gegen den Hütten- u. Steinkohlenrauch stellte sich Folgendes heraus: Nadelhölzer sind im Allgemeinen weit empfindlicher als Laubhölzer. Von den Nadelhölzern leiden am ersten die Tanne und Fichte, dann Kiefer und Lärche. Von den Laubhölzern sind Weissdorn, Weissbuche, Birke und Obstbäume am empfindlichsten; ihnen folgen Haselnuss, Rosskastanie, Eiche, Rothbuche, Esche, Linde und Ahorn; am widerstandsfähigsten erwiesen sich Pappel, Erle und Eberesche. In den durch Schwefligsäuregas corrodirten und getödteten Pflanzentheilen lässt sich keine schweflige Säure nachweisen, wohl aber eine grössere Menge von Schwefelsäure, als in den gleichen und gleichzeitig gesammelten Pflanzentheilen aus rauchfreien Gegenden. (Pol. Notizbl. 30. 79.)

---

## Technische Notizen.

**Die Roheisenproduction der Vereinigten Staaten Nordamerikas**, von J. v. Ehrenwerth. (Schluss aus vor. Nr.) — In Oesterreich-Ungarn betrug die Jahresproduction (Oesterreich vom Jahre 1873, Ungarn vom Jahre 1871) 10,080810 Ctr. zum selben Werthe von 3 fl. 72 kr. = 37,480 Mill. Gulden.

In der oben angedeuteten Weise vertheilt findet man

| | |
|---|---|
| per Kopf in Oesterreich-Ungarn 28 Pfd. | 1 fl. 4 kr |
| per Kopf in Cisleithanien allein 37 Pfd. | 1 „ 38 „ |

Es ergeben sich ferner nach den letzt bekannt gewordenen statistischen Daten Production

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| per Kopf in | England | 410 | Pfd. | im | Werthe | von | 15 | fl. | 25 kr. |
| „ „ „ | Belgien | 226 | „ | „ | „ | „ | 8 | „ | 41 „ |
| „ „ „ | Deutschland | 103 | „ | „ | „ | „ | 3 | „ | 88 „ |
| „ „ „ | Scandinavien | 102 | „ | „ | „ | „ | 3 | „ | 79 „ |
| „ „ „ | Frankreich | 65 | „ | „ | „ | „ | 2 | „ | 41 „ |
| „ „ „ | Russland | 8 | „ | „ | „ | „ | — | „ | 32 „ |

* Man hat in neuerer Zeit mehrfach versucht, durch directe Auslaugung der in den Gasanstalten verwendeten Reinigungsmasse (Raseneisenstein mit Sägespänen) das in derselben sich anhäufende Ammoniak zu gewinnen und zu Düngezwecken zu verwerthen, indessen haben diese Versuche in Folge des grossen Rhodangehaltes des so gewonnenen Sulphates und dessen schädlichen Einflusses auf das Pflanzenwachsthum zu keinem günstigen Resultate geführt.

Berechnet man für das Jahr 1872 den Werth der zur Roheisenproduction verwendeten Materialien, Löhne etc., so findet man für amerikanische Verhältnisse passend den Bedarf an

| | | Mill. Ctr. | Mill. fl. |
|---|---|---|---|
| Erzen | per Ctr. Roheisen 200 Pfd. | 107,817 á 64 kr. | 69,003 |
| Brennstoff | „ „ „ 150 „ | 80,862 á 53 „ | 42,856 |
| Kalk | | | 2,857 |
| Arbeit per Ctr. Roheisen 32 kr. | | | 16,291 |
| Verzinsung, Reparaturen etc. 43 kr. | | | 21,980 |
| | | Summa | 152,987 |

Im Jahre 1873 existirten in den 24 vereinigten Staaten zusammen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 229 Anthracithohöfen mit einer Erzeugungsfähigkeit von | 40,290000 | Ctr., pr. | Ofen | 176000 |
| 322 Holzkohlenhohöfen | 17,829780 | „ „ | „ | 55000 |
| 184 Oefen für Coaks-, Stein- und Mineralkohlen | 34,420000 | „ „ | „ | 187000 |
| 735 Hohöfen mit einer Productionsfähigkeit von | 92,539780 Ctr. Roheisen. | | | |

In welcher Weise sich die Hohöfen auf die einzelnen Staaten vertheilen, ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

| Staat | Anthracit-Hohöfen | | Holzkohlen-Hohöfen | | Mineralkohlen- u. Coaks-Hohöfen | | Total | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Zahl | Prod.-Fähigkeit Zoll-Ctr. | Zahl | Prod.-Fähigkeit Zoll-Ctr. | Zahl | Prod.-Fähigkeit Zoll-Ctr. | Zahl | Prod.-Fähigkeit Zoll-Ctr. |
| Maine | | | 1 | 50000 | | | 1 | 50000 |
| New-Hampshire | | | 1 | | | | 1 | |
| Vermont | | | 5 | 100000 | | | 5 | 100000 |
| Massachusets | 1 | 120000 | 5 | 240000 | | | 6 | 360000 |
| Connecticut | | | 9 | 500000 | | | 9 | 500000 |
| New-York | 45 | 8,800000 | 22 | 960000 | | | 67 | 9,760000 |
| New-Jersey | 16 | 3,100000 | | | | | 16 | 3,100000 |
| Pennsylvania | 152 | 25,150000 | 44 | 1,410000 | 73 | 13,730000 | 269 | 40,290000 |
| Maryland | 6 | 440000 | 14 | 648780 | 8 | 800000 | 28 | 1,888780 |
| Virginia | 1 | 300000 | 33 | 1,345000 | | | 34 | 1,645000 |
| West-Virginia | | | 3 | 160000 | 5 | 1,160000 | 8 | 1,320000 |
| Georgia | | | 13 | 780000 | 2 | 60000 | 15 | 840000 |
| Alabama | | | 20 | 1,150000 | | | 20 | 1,150000 |
| North-Carolina | | | 10 | 276000 | 2 | 20000 | 12 | 296000 |
| Tenessee | | | 24 | 1,294000 | 3 | 520000 | 27 | 1,814000 |
| Kentucky | | | 23 | 1,440000 | 5 | 1,020000 | 28 | 2,460000 |
| Ohio | | | 40 | 2,640000 | 62 | 11,600000 | 102 | 14,240000 |
| Indiana | | | | | 7 | 1,090000 | 7 | 1,090000 |
| Illinois | 4 | 1,160000 | | | 5 | 1,620000 | 9 | 2,680000 |
| Michigan | 1 | 320000 | 30 | 2,556000 | 3 | 500000 | 34 | 3,376000 |
| Missouri | | | 12 | 1,440000 | 9 | 2,300000 | 21 | 3,740000 |
| Wisconsin | 3 | 1,000000 | 11 | 840000 | | | 14 | 1,840000 |
| Minnesotta | | | 1 | | | | 1 | |
| Texas | | | 1 | | | | 1 | |
| In 24 Staaten | 229 | 40,290000 | 322 | 17,829780 | 184 | 34,420000 | 735 | 92,539780 |

In den Dimensionen der Hohöfen der Vereinigten Staaten ist nichts besonders Auffallendes zu finden.

Die grösste Höhe beträgt 23 Mtr., der grösste Durchmesser im Kohlsacke 6,1 Mtr. (Oesterr Ztschr. 23. 70.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 17. **Chemisches Central-Blatt.** 28. April 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Wärmemengen, welche bei der Bildung der Kaliumsalze einiger fetten Säuren frei werden, von W. Louguinine. — Untersuchungen über die fetten Säuren und deren Salze, von Berthelot. — Kleine Mittheilungen.

# Wochenbericht.

## 2. Allgemeine Chemie.

**Kolbe,** *Chemischer Rückblick* auf das Jahr 1874. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 449.)

**Gernez,** Untersuchungen über das *Sieden von Flüssigkeiten.* (Ann. Chim. Phys. [5] **4**. 335.)

**Lecoq de Boisbaudran,** Ueber das *moleculare Gleichgewicht der Lösungen des Chromalauns.* (C. r. **80**. 764.)

**Gintl,** Zur Erinnerung an *Friedrich Rochleder.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 457.)

**Berthelot,** Ueber die *wasserfreie Essigsäure.* Vf. hat neue Untersuchungen ausgeführt über die Umwandlung der wasserfreien Essigsäure in das Hydrat. Er hat dazu eine Säure mit constantem Siedepunkte benutzt, deren Reinheit er durch alkalimetrische Proben festgestellt hat. Hierbei hat er beobachtet, dass die Umwandlung des Anhydrides ins Hydrat nicht momentan von Statten geht, selbst dann nicht, wenn die Säure völlig gelöst ist. Das Anhydrid besteht noch eine gewisse Zeit lang bei Gegenwart von Wasser und selbst von Natron. Indess geht die Hydratation doch in letzterem Falle rascher von Statten; sie vollendet sich bei Gegenwart von Natron in 2—3 Minuten, während im ersteren Falle dazu mindestens 1 Stunde nöthig ist. Diese Thatsache zeigt, dass die Fixation der Elemente des Wassers durch ein Anhydrid, selbst wenn sich dasselbe in Lösung befindet, nicht unmittelbar erfolgt. Dies erinnert an das Verhalten des wasserfreien, zweifach schwefelsauren Kalis, $S_2O_7K$, worüber Vf. früher berichtet hat. Die thermischen Untersuchungen, die er im J. 1869 über die wasserfreie Essigsäure ausgeführt hat, bezogen sich nur auf die Einwirkung des Wassers und verlangten eine erhebliche Correction für den Wärmeverlust durch Abkühlung. Dieser Umstand hat ihn bewogen, die Untersuchungen zu wiederholen. Er erhielt:

$C_4H_3O_3$ + NaO (1 Aeq. = 4 Lit.): + 20,27 Cal. u. + 20,31 Cal.; Mittel + 20,29 Cal.

Da die Einwirkung der wasserhaltigen Säure auf das Natron bei dieser Concentration und derselben Temperatur nur + 13,33 Cal. giebt, so folgt, dass bei der Hydratation des Anhydrids bei Gegenwart von viel Wasser 20,29 — 13,33 = +6,95 Cal. entwickelt werden. Die älteren Versuche haben für reines Wasser + 6,4 Cal. gegeben. (C. r. **80**. 599.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Pfaundler und E. Schnegg,** Ueber die *Erstarrungstemperaturen der Schwefelsäurehydrate* und die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Krystallmassen nebst Erörterung der erhaltenen Resultate. Im experimentellen Theile dieser Arbeit werden zunächst die Vorarbeiten, speciell die Graduirung des Weingeistthermometers durch ein Luftthermometer und die Methode der Bestimmung der Erstarrungstemperaturen mitgetheilt. Hierauf folgen Tabellen über die Erstarrungspunkte der verdünnten, sowie der conc. Säure. Geht man von Wasser aus allmälig zu höheren Procentgehalten an Monohydrat bis zu diesem selbst über, so findet man, dass die verdünnte Säure nur Eis abscheidet, wobei der Erstar-

rungspunkt bis gegen 35 p. c. immer rascher sinkt, zuletzt nicht mehr erreicht wird. Zwischen 35 und 73 p. c. erstarrt dann die Säure auch bei den tiefsten Temperaturen im Kohlensäureätherbade nicht. Bei etwas höherem Gehalte beginnt wieder das Erstarren, aber bei sehr tiefer Temperatur, die Krystalle sind Dihydrat; nun steigt die Erstarrung rasch bis zum Maximum von +8,81°, welches mit dem Procentgehalte 84,48 des reinen Dihydrates zusammenfällt. Hierauf folgt rasches Sinken bis zu einem Minimum von —40 bis —45° bei 93,4 p. c. Von dort an krystallisirt nun Monohydrat; der Krystallisationspunkt steigt wieder, bis er beim reinen Monohydrat selbst +6,79° erreicht. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mehrfach untersucht. Festes Mono- und Dihydrat geben zusammengerieben eine sehr tiefe Temperatur, entsprechend dem Erstarrungspunkte ihres Gemisches. Der theoretische Theil beschäftigt sich mit der Berechnung von Gleichungen für die Erstarrungscurven, dann mit Erörterungen über die Constitution der verdünnten und der concentrirten Säure, welche letztere innerhalb der Procente 84,48 und 100 als „gegenseitige Lösung der beiden Hydrate" bezeichnet und speciell untersucht wird. Zuletzt werden noch die gefundenen Abweichungen der ausgeschiedenen Krystalle von ihrem theoretischen Procentgehalte besprochen. Eine beigegebene Tafel enthält Constructionen zur graphischen Darstellung der gewonnenen Resultate. (Wien. Akad.-Ber. 1875. 40.)

**Alb. Theegarten,** Bereitung des *selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases als Vorlesungsversuch.* Statt der üblichen Methoden schlägt Vf. die Anwendung des unterphosphorigsauren Natrons vor. Ein wenig dieses Salzes wird in einem kleinen, etwa 50 C.-C. fassenden Kölbchen, welches mit einem kleinen Gasableitungsrohre versehen ist, mit Wasser vorsichtig erwärmt, wodurch eine regelmässige Entwickelung des selbstentzündlichen Gases eintritt, die sich leicht durch Vergrössern oder Verkleinern der Flamme reguliren lässt. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **13.** 673.)

**C. Göpner,** Ueber das sogen. *Chlorhydrat.* Ueber diesen Körper findet man in den Lehrbüchern neben $Cl_2 + 10H_2O$ auch die Formel $HOCl + HCl + 9H_2O$ angegeben. Mit Hülfe der Wolter'schen Reaction hat Vf. die Frage zu entscheiden gesucht. Enthielt das Chlorhydrat der ersteren Formel entsprechend wirklich Chlor, so durfte beim Schütteln mit Quecksilber nur Quecksilberchlorür auftreten, während, wenn es nach der zweiten Formel zusammengesetzt wäre, Quecksilberoxychlorid oder vielmehr das Zersetzungsproduct desselben mit Salzsäure, Quecksilberchlorid, entstehen musste. In der That entstand beim Schütteln von sogen. Chlorhydrat, welches sowohl aus Unterchlorigsäurelösung und gasförmiger Salzsäure, als auch aus Chlorwasser dargestellt worden war, mit Quecksilber hauptsächlich Quecksilberchlorid, welches durch Zinnchlorür, Kaliumhydroxyd, Schwefelwasserstoff etc. nachgewiesen wurde. Ein Theil des schon gebildeten Chlorides wird durch das überschüssige Quecksilber wieder zerstört und tritt als Chlorür auf. Wegen dieses Umstandes hatte eine quantitative Bestimmung keinen Zweck. In welcher Weise die unterchlorige Säure neben der Salzsäure in dem Molekül gelagert ist, darüber will Vf. nicht entscheiden; vielleicht lässt sich dies durch eine Behandlung des Chlorhydrates mit organischen Körpern finden. Auch für *Vorlesungsversuche* dürfte obiger Versuch zu gebrauchen sein, da er zeigt, dass Chlor bei 0° das Wasser in derselben Weise zerlegt wie die Alkalihydroxyde, nämlich nach den Gleichungen:

$$Cl_2 + HOH = HCl + HOCl$$
$$Cl_2 + K_2O + H_2O = KaCl + KaOCl + H_2O.$$

(Ber. Chem. Ges. **8.** 287.)

**C. Binz,** Die *Zerlegung des Jodkaliums im Organismus.* Hierfür hat Vf. früher die Ansicht geltend gemacht, dass das Jodkalium durch Kohlensäure nach der Formel $2KJ + CO_2 + O = K_2CO_3 + 2J$ gespalten wird (C.-Bl. 1874. 102). Kämmerer ist zwar ebenfalls der Ansicht, dass die Spaltung unter dem Einflusse von Kohlensäure und Sauerstoff eintritt, doch will er die obige Zersetzungsgleichung nicht gelten lassen, weil das abgeschiedene Jod auf das entstandene Carbonat unter Bildung von Alkalijodid und Alkalijodat wiederum zersetzend einwirken müsse (C.-Bl. 1874. 696). Hiergegen nun ist die vorliegende Arbeit des Vfs. gerichtet. Er führt eine Reihe von Versuchen an, welche zeigen, dass Jod und kohlens. Kali einander nur sehr unvollständig zersetzen u. dass namentlich bei äquivalenten Mischungen immer verhältnissmässig grosse Mengen Jod frei bleiben. (N. Rep. Pharm. **24.** 65.)

**H. Sainte-Claire Deville** und **H. Debray,** Ueber das *Ruthenium und seine Sauerstoffverbindungen.* Das reine Ruthenium ist ebenso schwer schmelzbar als Iridium u. brennt in einer oxydirenden Atmosphäre unter Funkensprühen mit russender Flamme und Verbreitung eines sehr deutlichen Ozongeruches. Das von Fremy dargestellte Oxyd, $RuO_3$, wurde in schönen Krystallen erhalten u. die Ueberruthensäure, $RuO_4$, in reichlichen Mengen durch Einwirkung von Chlor auf das ruthens. Kalium, Natrium und Barium dargestellt. Letzteres bildet schöne, bei 40° schmelzende Krystalle, beginnt sich bei 108° unter Gasentwickelung zu zersetzen und explodirt darauf mit grosser Gewalt. Das durch Reduction

von Ruthenoxyd mittels Wasserstoff erhaltene Ruthenium oxydirt sich, in der Muffel erhitzt, sehr leicht. (C. r. **80.** 457.)

**L. Raab,** Ueber die *Darstellung von Zinnober* auf nassem Wege. Man zerreibt sublimirtes Quecksilberchlorür (Kalomel) zu feinem Pulver und erhitzt dasselbe mit einer hinreichenden Menge einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron zum Kochen, wobei sich schwarzes Schwefelquecksilber bildet. Ist die Umwandlung völlig bewirkt, so lässt man abkühlen und decantirt die überstehende Flüssigkeit vom schwarzen Präcipitat ab. Unterdessen bereitet man sich eine conc. Lösung reiner Schwefelleber, welche man selbst durch Zusammenschmelzen von reinem Kaliumcarbonate mit Schwefel bereitet. Von dieser Lösung giesst man auf das erhaltene Schwefelquecksilber und erhitzt unter Umrühren bis zur völligen Trockne. Erst bei dem Austrocknen geht das schwarze Schwefelquecksilber in die rothe Modification über. Man entfernt hierauf das Gefäss vom Feuer, lässt abkühlen und wäscht mit warmem Wasser bis zur gänzlichen Entfernung löslicher Stoffe aus, worauf man das Präparat trocknet. Vergl. das ähnliche Verfahren von Hausamann, C.-Bl. 1875. 66. (N. Rep. Pharm. **24.** 39.)

## 4. Organische Chemie.

**E. Bourgoin,** Ueber die *Identität der Bromderivate des Tetrabromäthylenhydrürs mit denen des Acetylenperbromids.* Vf. hat früher gezeigt, dass, wenn man Brom auf Dibrombernsteinsäure einwirken lässt, schliesslich ein krystallisirter bromirter Kohlenwasserstoff entsteht, das Tetrabromäthylenhydrür, welches isomer mit dem Acetylenperbromid ist (C.-Bl. 1873. 227; 1874. 803). Später hat er gefunden, dass die letztere Verbindung, mit Brom behandelt, Bromacetylenperbromid giebt, welches identisch mit dem Tribromäthylendibromid von Reboul ist. Diese Identität ist leicht verständlich, weil die beiden Producte ihren Ursprung von einem und demselben Körper, nämlich von dem Acetylen ableiten. Es ist nun interessant zu untersuchen, ob das Bromderivat des Tetrabromäthylenhydrürs von der Formel $C_4HBr_5$ isomer oder identisch mit dem Bromderivate des Acetylenperbromides ist. Vf. erhitzte zu diesem Zwecke in einem geschlossenen Rohre 16 Grm. Tetrabromäthylenhydrür mit 2,5 C.-C. Brom. Obgleich sich jenes in Brom leicht löst, wird es doch ebenso schwer davon angegriffen wie das Acetylenperbromid. Denn nach 52stündiger Erhitzung auf 160° entwickelten sich zwar ziemlich beträchtliche Mengen von Bromwasserstoff, und dennoch war die Reaction nicht vollendet; auch als man von Neuem 36 Stunden lang erhitzte, war die Zersetzung noch immer keine vollständige. Das so erhaltene Product löste sich fast ganz in Alkohol. Bei freiwilliger Verdunstung setzten sich prismatische Krystalle ab, welche man durch Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol reinigte. Die Krystalle schmolzen bei 56,5° und besassen die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Bromacetylenperbromides. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde das Tetrabromäthylenbromür ungefähr 3 Tage lang mit überschüssigem Brom und Wasser auf 175° erhitzt. Das Reactionsproduct löste sich nur theilweise in kaltem Alkohol. Der ungelöste Theil war etwas löslich in Aether und sehr löslich in Schwefelkohlenstoff. Das letztere Lösungsmittel hinterliess beim Verdunsten tafelförmige Krystalle, welche sich bei 200° in Brom u. Perbromäthylen spalteten. Als man letzteren Versuch in einem geschlossenen Gefässe ausführte und dasselbe nachher rasch abkühlte, blieb die Substanz flüssig und unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen verband sich das Brom von Neuem unter Wiederentstehung der ursprünglichen Verbindung. Dieser Körper ist Anderthalb-Bromkohlenstoff, welcher nach der Gleichung $C_4H_2Br_4 + 4Br = 2HBr + C_4Br_6$ entsteht. Es folgt aus diesen Versuchen, dass das Tetrabromäthylenhydrür und Acetylenperbromid mit Brom dieselben Substitutionsproducte geben. (C. r. **80.** 666.)

**N. Tawildarow,** Ueber die. *Bromderivate des Aethans.* (Ann. Chem. Pharm. **176.** 12; C.-Bl. 1874. 446.)

**M. Orlowsky,** Ueber die Einwirkung des *Sulphurylhydroxylchlorids auf Alkohole.* Das Sulphurylhydroxylchlorid, $SO_2.OH.Cl$, wirkt auf Aethylalkohol heftig ein und es entsteht hierbei eine Verbindung, welche zwar die Zusammensetzung des gewöhnlichen Schwefelsäureäthers hat, mit demselben aber nicht identisch, sondern nur isomer ist. Vf. wird diese Isomerie noch einem genaueren Studium unterwerfen u. die ganze Reihe der Schwefelsäureäther und ihre Derivate darstellen. Von diesen hat er bis jetzt bereits den wahren *Phenoläther der Schwefelsäure* durch Einwirkung von Sulphurylhydroxylchlorid auf Phenol erhalten. (Ber. Chem. Ges. **8.** 332.)

**W. Hemilian,** Ueber *Sulphobuttersäuren.* (Ann. Chem. Pharm. **176.** 1; C.-Bl. 1873. 419.)

**J. Volhard,** Ueber *Methylaldehyd und Ameisensäuremethylester.* Der im J. 1867 von A. W. Hofmann zuerst dargestellte Methylaldehyd wird, wie dieser gezeigt hat, durch flammenlose Verbrennung des Holzgeistes erhalten. Vf. bewirkte diese flammenlose Verbrennung durch Anwendung des Davy'schen Glühlämpchens und erhielt eine Flüssigkeit, in der die Gegenwart des Methylaldehydes durch Reduction von ammoniakalischem sal-

petersaurem Silber nachgewiesen wurde; doch war die Ausbeute eine sehr geringe. Er suchte dann noch auf andere Weise zu diesem Körper zu gelangen, nämlich durch Erhitzen von Ameisensäuremethylester, welcher zum Methylaldehyd in derselben Beziehung steht, wie der Parachlorameisensäuremethylester zum Chlorkohlenoxyd (welch letzteres bekanntlich durch Cahours aus ersterem dargestellt worden ist). Der Versuch führte aber nicht zu dem erwarteten Resultate. Vielmehr zeigte sich, dass der Ester dabei der Hauptmasse nach in Kohlenoxyd und Holzgeist zerfällt: $C_2H_4O_2 = CO + CH_4O$; ein kleinerer Theil erleidet eine andere Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure, vielleicht nach der Gleichung $C_2H_4O_2 = CO_2 + CH_4$. Hierbei erwähnt Vf., dass der Ameisensäuremethylester sehr leicht und in beliebiger Menge erhalten wird, wenn man Holzgeist mit Chlorwasserstoff sättigt und denselben dann über ameisens. Kalk destillirt. (Ann. Chem. Pharm. **176**. 128.)

**O. Wallach**, Ueber die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid auf Säureamide*. Oxamethan wirkt auf Phosphorpentachlorid nach der Gleichung

$$C{=}O{-}O{-}C_2H_5{-}C{=}O{-}NH_2 + PCl_5 = C{=}O{-}O{-}C_2H_5 - CCl_2NH_2 + POCl_3,$$

wobei also eine Verbindung entsteht, welche als Oxamethan zu betrachten ist, in der ein Sauerstoffatom durch zwei Chloratome vertreten ist; dieselbe lässt sich bei etwas anderer Betrachtungsweise auch als Dichloramidoessigsäureäther auffassen. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt entwickelt sie Ströme von HCl und es destillirt fast reiner Cyankohlensäureäther über. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetamid verläuft nicht ganz einfach. Man erhält ein Destillat, welches sich wie ein Gemenge von $CH_3CN$, $PCl_5$ u. $POCl_3$ verhält. Im Rückstande bleibt in ziemlicher Menge eine zähe, bräunlich gefärbte Masse. Trichloracetamid scheint auf Phosphorpentachlorid nach den Gleichungen

1. $CCl_3CONH_2 + PCl_5 = CCl_3CCl_2NH_2 + POCl_3$
   Pentachloräthylamin
2. $CCl_3CCl_2NH_2 + POCl_3 = CCl_3CCl_2NH.POCl_2 + HCl$
3. $CCl_3CCl_2NH.POCl_2 = CCl_3CCl{:}NPOCl_2 + HCl$

zu wirken. Will man die Bezeichnung der Gruppe $POCl_2$ als Chlorphosphoryl acceptiren so wird man den neuen Körper als *Trichloracetimidchloridchlorphosphoryl* oder als *Tetrachloräthylidenimidchlorphosphoryl* bezeichnen können. Nachdem Vf. noch das Verhalten des Benzamids zu Phosphorpentachlorid besprochen, kommt er unter Bezugnahme auf die folgenden vier Mittheilungen, von denen wir nur die Titel citiren, zu dem Schlusse, dass Phosphorpentachlorid auf Säureamide nicht wie Phosphorsäureanhydrid unmittelbar wasserentziehend wirkt, sondern dass die Reaction unter Bildung von Amidchloriden oder Imidchloriden beziehungsweise deren Phosphorylchloridverbindungen verläuft. Es ist unzweifelhaft, dass derartige Producte bisher bei allen entsprechenden Reactionen meist übersehen worden sind, dass sie jetzt aber mit Leichtigkeit sich werden finden lassen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 299.)

**G. Angelbis**, *Ueberführung des Cyankohlensäureäthers in Glykokoll*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 309.)

**H. Klinger**, Ueber Einwirkung von *Phosphorsuperchlorid auf Phenyloxaminsäureäthyläther*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 310.)

**O. Wallach** und **M. Hoffmann**, Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Amide einbasischer Säuren. (Ber. Chem. Ges. **8**. 313.)

**O. Wallach** und **Th. Huth**, Einwirkung von *Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulphosäuren*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 317.)

**R. D. Silva**, Einwirkung einiger *einatomigen Natriumalkoholate auf Campher*. Vf. erhitzte ein Gemenge von Monobromcampher und Natriumäthylat in geschlossenen Röhren 15 Stunden lang auf 145—150°, destillirte das Reactionsproduct im Oelbade und erhielt ausser überschüssigem Alkohol ein festes krystallinisches Product von eigenthümlichem Geruche, welches unzersetzt zwischen 220 und 240° flüchtig war. Ausserdem blieb ein Rückstand, welcher Bromnatrium enthielt. Der Monobromcampher wurde hiernach durch das Natriumalkoholat zersetzt entweder unter Elimination von 1 Mol. Bromwasserstoffsäure ohne Substitution oder von 1 Atom Brom mit Substitution eines Restes von gleichem Verbindungswerthe. Im ersten Falle würde das Product eine nicht gesättigte Verbindung sein: $C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{15}BrO - HBr$. Im zweiten Falle würde, wenn der für das Brom eintretende Rest Oxäthyl, $(OC_2H_5)$, wäre, die neu entstandene Verbindung $C_{10}H_{15}(OC_2H_5)O$ sein und es hätte zur Entstehung derselben die folgende Gleichung geführt:

$$C_{10}H_{15}BrO + C_2H_5ONa = C_{10}H_{15}(OC_2H_5)O + NaBr.$$

Da die erhaltene Verbindung sich mit Brom nur auf dem Wege der Substitution verbinden liess, so scheint dem Vf. die zweite Annahme die wahrscheinlichere. Unter Anwendung von Natriumpropylat und Natriumisopropylat wurden ähnliche Resultate erhalten. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23**. 230.)

**G. Heut**, Ueber *Peucedanin und seine Zersetzungsproducte*. Vf. beschreibt zunächst die Darstellung des Peucedanins aus der Wurzel von Peucedanum offic. L., sowie dessen Eigenschaften. Er fand bei der Analyse Zahlen, welche gut mit den von Erdmann, Borsi

und Wagner früher erhaltenen übereinstimmen und zu der Formel $C_{12}H_{12}O_3$ führen. Dann bespricht er die Einwirkung von Kali auf den Körper, wodurch *Oroselon*, $C_7H_6O_2$ (Schmelzpunkt 156°) und Ameisensäure (nicht Angelicasäure) entsteht. Auch durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bildet sich Oroselon. Mit Halogenen erhielt man gut charakterisirte Producte. Durch Salpetersäure entstand ein Nitropeucedanin und daneben Trinitroresorcin und Oxalsäure. Vf. untersuchte ferner ein Nebenproduct, welches Gorup-Besanez bei der Darstellung des Ostruthins aus der Wurzel von Imperatoria Ostruthium erhalten hatte und stellte die Identität desselben mit dem Erdmann'schen *Oxypeucedanin* fest. In einem Nachtrage bemerkt Vf., dass ihm die Untersuchungen von Hlasiwetz und Weidel (C.-Bl. 1874. 772) erst nachträglich bekannt geworden sind. (Ann. Chem. Pharm. **176**. 70.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**W. Kühne**, Ueber *Indol aus Eiweiss*. In Bezug auf die Frage über die Abstammung des bei der Pankreasverdauung auftretenden Indols giebt Vf. zunächst eine Zusammenstellung früherer Beobachtungen von ihm selbst und anderen Forschern und spricht dann seine Ansicht dahin aus, dass das Indol sicherlich nicht ein Product der Pankreasverdauung selbst ist. Denn es ist ihm niemals gelungen, den Körper zu beobachten, wenn er Eiweissstoffe der Wirkung sämmtlicher Pankreasfermente und zwar dieser allein (unter absoluter Fernhaltung aller organisirten Fermente) selbst Wochen lang unterwarf. Dagegen kann man aus allen Eiweisskörpern wirklich in beträchtlicher Menge ein Destillationsproduct mit allen für das Indol erwähnten Reactionen erhalten. Er erhitzte trocknes Albumin mit mindestens dem achtfachen Gewichte Aetzkali in eisernen Schalen, denen eine abgesprengte Glasretorte als Helm aufgegypst wurde, äusserst langsam bis zur dunkeln Rothgluth und konnte schon hierbei ein nur nach Indol riechendes Destillat auffangen. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit viel Wasser versetzt, von Neuem destillirt und, um die letzten Antheile des Indols zu erhalten, endlich mit Wasser und Aether ausgeschüttelt. Je 25 Grm. Fibrin z. B. so behandelt, gaben, überall in den Röhren haftend, reichliche Mengen jener an Benzoësäure erinnernden Krystalle ausser der milchig trüben, stark alkalischen wässerigen Lösung. Der Schmelzpunkt der Krystalle war indess so hoch, dass man vorläufig noch an ihrer Identität mit dem nach Baeyer bei 52° schmelzenden Indol zweifeln muss, obwohl Beimengungen immerhin die Ursache davon sein können. Die so erhaltene farblose Substanz, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, gab jedoch alle für das Indol charakteristischen Reactionen. Sie zerfloss mit Spuren von Aetherdämpfen, war leicht löslich in Alkohol, in heissem Wasser und verflüchtigte sich mit Wasserdämpfen; mit Alkohol und salpetriger Säure gab sie tief rothe Lösungen, welche beim Verdunsten prachtvolle rothe, nadelförmige Krystalle hinterliessen. Das Verhalten zu salpetriger Säure in Gegenwart anderer Säuren war wie das des bei der Fäulniss erhaltenen Körpers, und die sich allmälig absetzenden rothen Niederschläge lösten sich leicht in Alkohol, ebenso in conc. Schwefelsäure, in letzterer mit gesättigter Mennigfarbe. Ein Versuch, aus dem nach Baeyer durch verdünnte rauchende Salpetersäure erhaltenen Körper mit Alkalien beim Erwärmen wieder Indolgeruch und Kaliumnitrit zu erhalten, gelang übrigens nicht. Erhitzen mit HCl zersetzte offenbar, ganz wie Baeyer es vom Indol bemerkte, das Destillationsproduct: die Lösung wurde eigenthümlich hellbraun. Vielleicht gelangt man mittels derselben zur empfindlichsten Reaction auf Indol, da sich diese Lösungen mit Spuren reiner salpetriger Säure tief violet färben. Nach dem Mitgetheilten wird ein dem Indol jedenfalls sehr nahe stehender Körper, wenn nicht die Muttersubstanz des Indigblaues selbst, bei der Eiweissfäulniss und aus dem Eiweiss durch schmelzendes Aetzkali gebildet. Dabei entstehen, wie bekannt, zugleich Leucin u. Tyrosin, dieselben Körper, welche ohne Indol bei der Pankreasverdauung, dann aber in Begleitung eines Nebenproductes, das mit Cl und Br dunkelviolet wird, auftreten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 206.)

**M. Nencki u. Fr. Frankiewicz**, Ueber die *Bildung des Indols aus dem Eiweiss*. Durch die obige Mittheilung von Kühne veranlasst theilen die Vff. schon jetzt vorläufige Resultate mit, welche sie über denselben Gegenstand erhalten haben. Nach ihren Beobachtungen gelingt es leicht, aus dem Eiweiss Indol in Substanz darzustellen und zwar auf eine weit bequemere u. weniger kostspielige Weise als aus dem Indigblau. Das Verfahren ist folgendes: 300 Grm. käuflichen Eiweisses aus Blut werden in einem dünnwandigen Becherglase von 5 Lit. Inhalt mit $4^1/_2$ Lit. Brunnenwasser übergossen und mit einem sorgfältig von Blut und Fett gereinigten und klein geschnittenen Ochsenpankreas (dessen Gewicht in frischem Zustande 300—400 Grm. beträgt) versetzt. Das Ganze wird nun mit einer Glasplatte zugedeckt und im Wasserbade auf 40—45° C. 60—70 Stunden lang ununterbrochen erhalten. Man lässt nach Verlauf dieser Zeit die Flüssigkeit erkalten, colirt sie durch ein leinenes Tuch, säuert mit Essigsäure an, um das unzersetzte Eiweiss in Lösung zu erhalten und so das Coaguliren und Schäumen des Albumins beim Kochen zu verhüten, und destillirt auf dem Sandbade aus einer tubulirten Retorte auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Volumens ab. Das schwach trübe Destillat wird nach dem Filtriren wasserklar. Die filtrirte

saure Flüssigkeit (die Reaction rührt von der mit übergegangenen Essig- und Valeriansäure her) wird nun mit Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt und mit dem gleichen Volumen Aether geschüttelt. Die klare abgegossene ätherische Lösung lässt nach dem Abdestilliren ein röthliches Oel mit dem charakteristischen Indolgeruche zurück. Dieses Oel, mit wenig Wasser versetzt, erstarrt nun nach einiger Zeit krystallinisch und ist aus reinem Wasser umkrystallisirt, reines, bei 52° C. schmelzendes Indol. — Den rothen Indolfarbstoff haben die Vff. durch Behandlung des aus der Verdauungsflüssigkeit erhaltenen Destillates mit rauchender Salpetersäure in Form haarförmiger mikroskopischer Nädelchen erhalten; doch ist es noch nicht gelungen, die Elementarzusammensetzung desselben mit Sicherheit festzustellen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 336.)

**P. Bert**, Ueber die *Sauerstoffmenge*, welche das *Blut* unter verschiedenem barometrischen Drucke *absorbiren* kann. (C. r. **80**. 733.)

**A. Kunkel**, Ueber die bei *künstlicher Pankreasverdauung auftretenden Gase*. (Med. C.-Bl. 1875. 247.)

**Schmiedeberg**, Untersuchungen über die *pharmakologisch wirksamen Bestandtheile der Digitalis purpurea L.* Aus käuflichem, in dem vormals P. Wöhrlin'schen Geschäfte (jetzt Henn und Kittler) in Strassburg aus Samen dargestellten Digitalin, sowie aus Präparaten anderer Fabrikanten hat der Vf. eine Reihe gut charakterisirter Substanzen abgeschieden und endlich den interessantesten derselben, das Digitoxin, aus den Blättern des Fingerhutes selbst gewonnen, nachdem er letzteres als Hauptbestandtheil des Nativelle'schen krystallisirten Digitalins erkannt hatte. Die Arbeit führt folgende vier Stoffe nebst einigen ihrer Zersetzungsproducte vor, nämlich: 1. *Digitonin*, $C_{51}H_{52}O_{17}$, einen amorphen, dem Saponin sehr ähnlichen Körper, welcher sich in Wasser, nicht in kaltem absoluten Alkohol, nicht in Aether, Benzol oder Chloroform löst. Als Spaltungsproducte gehen daraus hervor: das *Digitoresin*, das *Digitonein*, das *Digitogenin* und das *Paradigitogenin*.

2. *Digitalin*, $C_5H_8O_2$, in kugeligen, doch nicht krystallinischen Wärzchen, löslich in kochendem, nicht in kaltem Wasser, sehr wenig in Aether oder Chloroform, aber leicht löslich in Alkohol und chloroformhaltigem Alkohol, auch in verdünnter Essigsäure. Als Spaltungsproduct liefert das Digitalin das *Digitaliresin*, welches selbst wieder weiter gespalten werden kann.

3. *Digitalein*. Nur als gelbliche mit Wasser schäumende Lösungen gebende Masse erhalten, welche auch in Chloroform etwas löslich ist und durch Kochen mit verdünnten Säuren ausser Zucker, wie es scheint, Digitaliresin auftreten lässt.

4. *Digitoxin*, $C_{21}H_{33}O_7$, ganz unlöslich in Wasser und Benzol; wenig löslich in Aether, reichlich, jedoch etwas träge in Chloroform, leicht in absolutem Alkohol, besonders in erwärmtem. Digitoxin ist kein Glykosid und der einzige gut krystallisirte unmittelbar aus Digitalis erhaltene Stoff. Es liefert als Zersetzungsproduct das *Toxiresin*, das in Aether leicht löslich ist. (N. Rep. Pharm. **24**. 89.)

## 7. Analytische Chemie.

**F. Jean**, Ueber eine neue Methode der *Maassanalyse*. Dieselbe beruht auf folgenden Reactionen: Wenn man eine saure Lösung von Kupferchlorür mit einem Körper versetzt, der Chlor entwickelt oder reducirbar ist, so entsteht eine entsprechende Menge von Kupferchlorid, welche leicht durch eine titrirte Lösung von Zinnchlorür bestimmt werden kann. Kennt man die Menge des entstandenen Chlorides, so lässt sich leicht daraus die Menge Nitrat, Chlorat oder überhaupt des höheren Oxydes berechnen, welche derselben entspricht; die verschiedenen Reactionen können durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

für Nitrate . . . $NO_5 + 3HCl + 3Cu_2Cl = NO_2 + 3HO + 6CuCl$;
„ Chlorate . . $ClO_5 + 5HCl + 6Cu_2Cl = 5HO + 12CuCl$;
„ Chlorite . . $ClO_3 + 3HCl + 4Cu_2Cl = 3HO + 8CuCl$;
„ Hypochlorite $ClO + HCl + 2Cu_2Cl = HO + 4CuCl$;
„ Superoxyde . $M_2Cl_3 + Cu_2Cl = 2MCl + 2CuCl$;
„ Dioxyde . . $MO_2 + 2ClH + Cu_2Cl = 2HO + 2CuCl$.

Um die Unbequemlichkeit mehrerer titrirten Flüssigkeiten zu vermeiden und die Rechnung zu vereinfachen, zieht es Vf. vor, auf empirischem Wege die Menge des Kupferchlorids zu bestimmen, welche für ein bekanntes Gewicht Nitrat, Chlorat u. s. w. gebildet werden kann. (C. r. **80**. 673.)

**Th. M. Brown**, Neue Methode, *Schwefel in Roheisen oder Stahl zu bestimmen*. Man leitet das, beim Lösen der zu untersuchenden Probe in HCl entwickelte Gas nicht in eine alkalische Silber- oder Bleilösung, sondern in eine Auflösung von übermangans. Kali. Es ist eine rasche Gasentwicklung zu vermeiden und mehrere Flaschen mit übermangans. Kalilösung zur Gasaufnahme zu verbinden. Ist die Gasentwicklung beendet, so wird die Luft einige Zeit aus dem Apparate entfernt, der Inhalt in ein Becherglas ausgeschüttet u. das an den Wänden vielleicht anhängende Manganoxyd mit etwas HCl gelöst. Mit mehr HCl wird das überschüssige übermangans. Kali zersetzt u. die Lösung farblos gemacht. Aus der ganz

klaren Flüssigkeit wird alsdann die darin enthaltene Schwefelsäure sofort mit Chlorbarium gefällt und bestimmt. Diese Methode ist einfacher und giebt, wie Vf. zeigt, befriedigende Resultate. (Amerik. Chem. 1874. 423.)

**Ad. Tamm**, Untersuchungen über die *Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl.* (B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 79. 98. 108.)

**Jul. Hessert**, Zur *Bestimmung der Kohlensäure in kohlens. Salzen.* Vf. hat auf Volhard's Veranlassung die von Persoz schon vor längerer Zeit angegebene Methode zur Bestimmung der Kohlensäure, welche darin besteht, das kohlens. Salz durch Schmelzen mit saurem chroms. Kali zu zersetzen, von Neuem geprüft und die Genauigkeit derselben festgestellt. Man mischt das Carbonat mit dem Dicarbonat und zersetzt das Gemenge in einer Verbrennungsröhre, gerade wie bei einer Elementaranalyse. Es wurden nach dieser Methode folgende Körper mit gut stimmenden Zahlen analysirt: Reines wasserfreies kohlens. Natron, Calcit aus Island (Doppelspath), Dolomit aus dem Zillerthal, Dolomit aus Freiberg in Sachsen (Perlspath), Siderit aus Ungarn, Magnesit aus Tyrol, Staffelit von Staffel. — Schliesslich vergleicht Vf. diese Methode mit der von Kolbe i. J. 1861 angegebenen (Ann. Chem. Pharm. **119**. 129) und beschreibt eine Modification des zu letzterer nöthigen Apparates. (Ann. Chem. Pharm. **176**. 136.)

**Cotton**, Einfluss der Antiseptica auf die *Bestimmung des Harnstoffs und Zuckers.* Die Zersetzbarkeit des Harnstoffs durch unterbromigs. Natron wird durch gewisse Antiseptica (schweflige Säure, Sulphite, Hyposulphite, Jod, Carbolsäure) verhindert, durch andere (Chloral) verlangsamt, durch noch andere (Hyperoxyde, saures, chroms. Kali) beschleunigt. — Die Reduction des Zuckers durch basisch salpeters. Wismuthoxyd wird durch wenig Carbolsäure nicht, wohl aber durch überschüssige Carbolsäure verhindert; ebenso verlangsamt Carbolsäure die Reduction der Fehling'schen Flüssigkeit. Saures chroms. Kali schützt die Reduction des basisch salpeters. Wismuths u. der Fehling'schen Flüssigkeit, indem es Sauerstoff dem Zucker abgiebt. Sehr leicht oxydirbare Stoffe, wie die unterphosphorigs. Salze, verlangsamen zwar die Färbung der Glykose durch Kali beim Erwärmen, aber beschleunigen, wie es scheint, die Reduction des Wismuths und Kupfers. Die unterschwefligsauren Salze beschleunigen zwar ebenfalls die Reduction des Wismuths, verhalten sich aber anders zu der Fehling'schen Flüssigkeit. Wird diese Flüssigkeit mit jenen Salzen gekocht, so bleibt die blaue Farbe unverändert und entfärbt sich sofort, wenn Glykose zugesetzt wird, ohne jedoch zugleich einen Niederschlag zu geben. Nach längerem Kochen entsteht eine schwarze Ablagerung, welche theilweise aus CuS zu bestehen scheint. — Chloral, einer alkalischen Mischung von Glykose und basisch salpetersaurem Wismuth zugesetzt, wird sofort schnell zersetzt, wenn sie erwärmt wird; es bildet sich Chloroform und Ameisensäure und wird die Reduction des Wismuths verhindert, so lange die Zersetzung des Chlorals nicht vollständig ist. Käufliches Chloral reducirt selbst das Wismuth mit fast derselben Intensität wie die Glykose. Die Fehling'sche Flüssigkeit wird dagegen durch einen Ueberschuss an Chloral vor jeder Reduction geschützt. Kleine Quantitäten verhindern die Reduction nicht. (Repert. Pharm. **2**. 523; Arch. Pharm. [3] **6**. 268.)

**Fron**, *Jodkaliumwismuth als Reagens auf Alkaloide.* Diese Doppelverbindung erhält man am besten, wenn man 1,5 Grm. frisch gefälltes, ungewaschenes, basisch salpetersaures Wismuthoxyd in 20 Grm. Wasser vertheilt, bis zum Kochen erhitzt, dann 7 Grm. Jodkalium und zuletzt 20 Tropfen Salzsäure zusetzt. Die hierdurch entstehende schön orangegelbe Flüssigkeit ist das betreffende Reagens. Da diese Lösung von Wasser zersetzt wird, so müssen der auf Alkaloide zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure zugefügt werden (4 Tropfen auf 40—50 C.-C. Flüssigkeit). Ist die Flüssigkeit nicht sauer genug, so tritt nicht sofort, sondern nach einiger Zeit die Zersetzung ein. (Rep. Pharm. **2**. 335.)

**H. S. Wellkome**, Die *Chloralkalien als Reagentien auf Morphin und andere Alkaloide.* Chlornatron, Chlorkali und Chlorkalk geben bekanntlich mit Morphin eine Farbenreaction. Vf. hat diese genauer untersucht. Er wendete eine Lösung an, bereitet aus 2 Unzen Chlorkalk in 16 Unzen Wasser, durch Absetzen geklärt. Gepulvertes Morphin nimmt durch einen Tropfen dieser Flüssigkeit eine tiefrothe Farbe an. Eine Lösung von 1 p. m. wird hellroth u. hinterlässt beim Verdunsten auf einer Porzellanplatte einen dunkelrothen Fleck. Durch Zusatz von Ammoniak oder Kali wird die Farbe dunkelbraun. Eine Lösung von 0,2 p. m. wird noch entschieden orangegelb, selbst noch bei 0,1 p. m. Ueberschuss von Chlorkalklösung bewirkt Entfärbung und Zerstörung der Farbe. Setzt man dem gepulverten Morphin einige Tropfen Chlorwasser und nach erfolgter Lösung 1—2 Tropfen Ammoniak hinzu, so entstehen schönrothe sternförmige Flitterchen. Am besten bedient man sich zu dieser Probe einer Porzellanplatte oder eines Porzellantiegeldeckels. — Auch *Phlorrhizin* wird mit Chlorkalklösung roth und wie das Morphin durch Säuren entfärbt. Dieser in der Medicin selten verwendete Körper unterscheidet sich aber vom Morphin leicht dadurch, dass er von starker Salpetersäure schwarzbraun wird. — *Colchicin* wird durch Chlorkalklösung schwach gelb; *Aloin* dunkelroth. Ausserdem giebt von den Alkaloiden nur noch das Brucin ähnliche Erscheinungen wie das Morphin. Die übrigen Alkaloide verhalten sich entweder ganz oder fast ganz indifferent. (Amer. Journ. Pharm. 1874. 305.)

**Aug. Husemann**, Zum *Morphinnachweis*. In seiner kürzlich herausgegebenen chemischen Toxikologie sagt Fr. Mohr beim Morphin, dass die vom Vf. angegebene Morphinprobe, welche darin bestehe, „dass man das Morphin mit conc. Schwefelsäure übergiesse u. dann Salpetersäure hinzufüge, worauf eine rothe Färbung entstehe," nichts beweise. In der That würde die Probe, wenn man sie in der von Mohr angeführten Weise ausführen wollte, gar nichts beweisen; denn man erhielte gar nicht einmal eine rothe Färbung, sondern eine höchst uncharakteristische Missfarbe. Dagegen beweist diese Angabe Mohr's, dass er die Hauptsache übersehen hat. Die ebenso charakteristische als im höchsten Grade empfindliche Probe besteht nämlich darin, dass Morphin oder ein Salz desselben, wenn es 12—15 Stunden mit conc. Schwefelsäure in Berührung gewesen, oder eine halbe Stunde lang damit auf 100°, oder einige Augenblicke auf etwa 150° erhitzt gewesen ist, in der, falls erhitzt wurde, wieder erkalteten Lösung sowohl mit einem Tröpfchen Salpetersäure, als auch mit kleinen Mengen von Salpeter, oder von chlorsaurem Kali, oder von Chlorwasser, oder von gelöstem unterchlorigsauren Natron, oder von Eisenchlorid eine prächtige blau- bis rothviolette Färbung erzeugt, die bald in ein dunkles Blutroth übergeht und dann allmälig verblasst. Es ist also nicht das Morphin selbst, sondern ein durch Einwirkung der conc. Schwefelsäure daraus sich erzeugendes Umwandlungsproduct desselben, welches mit den genannten Reagentien die Farbenreaction hervorbringt. Die Empfindlichkeit der Probe ist so gross, dass $^1/_{100}$ Milligrm. Morphin, in einigen Tropfen Schwefelsäure gelöst und in der angegebenen Weise weiter behandelt, noch deutliche Rosafärbung erzeugt. Allerdings ist die Probe von Fröhde, welche auf der violetten Färbung beruht, die Morphin und seine Salze beim Zusammentreffen mit einer Lösung von molybdänsaurem Natron in concentr. Schwefelsäure hervorbringen, nach Dragendorff's Versuchen noch etwas empfindlicher, da sie die Erkennung von nur $^1/_{200}$ Milligrm. Morphin gestatten soll. Von grösserer Beweiskraft ist aber ganz gewiss die von dem Vf. empfohlene Reaction, da kein Stoff bekannt ist, der nur unter den angegebenen Bedingungen mit Salpetersäure und den übrigen namhaft gemachten Oxydationsmitteln die gleiche Färbung erzeugt, während mit dem Fröhde'schen Reagens auch Papaverin, Salicin, Populin, Phloridzin und andere Pflanzenstoffe ganz ähnliche Färbungen wie das Morphin veranlassen. Dazu kommt, dass auch bei Gegenwart färbender organischer Materien, die ja in solchen Fällen, wo man das Morphin aus organischen Massen zu isoliren hat, nur äusserst schwierig ganz zu beseitigen sind, Vfs. Probe ganz unzweideutige Resultate giebt, wenn man an Stelle der Salpetersäure die chlorhaltigen Oxydationsmittel als Reagentien benutzt. (Arch. Pharm. [3] **6**. 231.)

**Boussingault**, Kritische Untersuchungen über den Gebrauch der *Guajaktinctur oder des Guajakpulvers zur Erkennung einer Verfälschung des Kirschwassers*. Seit einigen Jahren empfiehlt man zur Erkennung der Reinheit des Kirschwassers eine Guajakreaction, welche darin besteht, dass die Tinctur oder das Pulver dieses Harzes durch nicht gefälschtes wahres Kirschwasser gebläut wird, während künstliches Kirschwasser, d. h. Alkohol, der mit Kirschlorbeerwasser aromatisirt ist, durch obige Substanz nicht gebläut wird. Vf. hat diese Reaction genauer untersucht u. gefunden, dass die Bläuung immer nur dann eintritt, wenn die betreffende alkoholische Flüssigkeit geringe Mengen Kupfer in Lösung enthält. Zugleich ergiebt sich hieraus, dass Guajaktinctur ein sehr empfindliches Reagens auf Kupfer ist. (Ann. Chim. Phys. [5] **4**. 285.)

---

## Ueber die Wärmemengen, welche bei der Bildung der Kaliumsalze einiger fetten Säuren frei werden,

von

W. Louguinine.

Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der vom Vf. in Gemeinschaft mit Berthelot früher ausgeführten Untersuchungen über die Wärmemengen, welche bei den Wechselzersetzungen der Chlorüre, Bromüre, Jodüre und Anhydride der Essigsäure und Buttersäure entwickelt werden (C.-Bl. 1872. 515; 1874. 447). Trotz aller bei den Experimenten in Anwendung gebrachten Vorsichtsmaassregeln kann Vf. doch der mannigfachen Fehlerquellen wegen die Genauigkeit seiner Versuche nicht weiter verbürgen als bis zu etwa 0,40—0,50 Cal.; einige dieser Fehlerquellen sind physikalischer Natur, z. B. die Messung der Temperatur, die Bestimmung der spec. Wärme etc., andere chemischer Natur, nämlich die Reinheit der anzuwendenden Substanzen

und die genaue quantitative Bestimmung derselben. Die relative Genauigkeit aber ist weit zuverlässiger. Folgendes sind die Resultate.

*Wärme entwickelt bei der Bildung von gewöhnlichem butters. Kalium.*

Säure vorher gelöst 1 Mol. = 88 Grm. in 7,104 Lit. Wasser
Kali vorher gelöst 1 Mol. = 56 Grm. in 9,787 Lit. Wasser

1. 162,589 × 88 = 14,308 Cal. $t = 16{,}518^0$
2. 163,586 × 88 = 14,396 „ $t = 16{,}845^0$

Mittel = 14,352 Cal.

Dies sei der Ausdruck für diejenige Wärmemenge, welche 1 Mol. = 88 Grm. verdünnter Buttersäure entwickelt, wenn das entstandene Salz in 17 Lit. Wasser gelöst ist.

Die Wärmemenge, welche bei der Lösung der Buttersäure entwickelt wird, ergab sich aus folgendem Versuche. 88 Grm. Buttersäure gelöst in 7,164 Wasser entwickelten + 0,444 Cal. Mit Berthelot fand Vf. früher als Mittel aus zwei Versuchen + 0,515 Cal.

*Wärme entwickelt bei der Bildung von isobutters. Kalium.*

Bei allen Versuchen wurde die gleiche Menge Kali, nämlich 56 Grm. in 4,508 Lit. Wasser, und die darauf einwirkende Buttersäure in folgenden Mengen Wasser gelöst: 88 Grm. Säure beim ersten Versuche in 3,088 Lit., beim zweiten u. dritten in 3,580 und beim vierten und fünften Versuche in 3,073 Lit.

1. 163,706 × 88 = 14,411 Cal. $t = 16{,}524^0$
2. 162,271 × 88 = 14,280 „ $t = 16{,}581^0$
3. 162,438 × 88 = 14,295 „ $t = 16{,}320^0$
4. 163,315 × 88 = 14,372 „ $t = 16{,}159^0$
5. 162,642 × 88 = 14,313 „ $t = 16{,}443^0$

Mittel = 14,337 Cal.

Unter Anwendung derselben Säure, ohne dieselbe vorher zu lösen, wurden erhalten:

1. 171,195 × 88 = 15,065 Cal. $t = 15{,}920^0$
2. 171,915 × 88 = 15,129 „ $t = 16{,}556^0$

Mittel = 15,097 Cal.

Die Wärme, welche bei der Auflösung von 88 Grm. Isobuttersäure in 3,580 Liter Wasser frei wird, ergab sich durch einen directen Versuch = +0,582 Cal. Zieht man diese Zahl von 15,097 Cal. ab, so erhält man für die Bildung des Kaliumisobutyrates unter Anwendung gelöster Buttersäure +14,515 Cal., eine Zahl, welche nicht beträchtlich von der oben gefundenen Mittelzahl 14,337 abweicht.

*Wärme entwickelt bei der Bildung der verschiedenen Kaliumvalerianate.*

1. *Valeriansäure aus der Wurzel von Valeriana officinalis;* vorher nicht gelöst, Kali (56 Grm.) in 5,6 Lit. Wasser gelöst:

1. 152,405 × 102 = 15,545 Cal. $t = 16{,}600^0$
2. 151,002 × 102 = 15,402 „ $t = 14{,}626^0$
3. 151,205 × 102 = 15,423 „ $t = 13{,}192^0$
4. 151,746 × 102 = 15,478 „ $t = 13{,}252^0$
5. 152,102 × 102 = 15,514 „ $t = 13{,}460^0$
6. 150,322 × 102 = 15,333 „ $t = 13{,}700^0$

Mittel = 15,449 Cal.

Die bei der Auflösung der Säure in Wasser entwickelte Wärme ist:

1. +0,889 Cal. 102 Grm. Säure in 8,686 Lit. Wasser
2. +1,084 „ 102 „ „ „ 10,595 „ „

Mittel = +0,987 Cal. für 102 Grm. Säure.

Hieraus berechnen sich für die Wärmeentwickelung der vorher in Wasser gelösten Säure 15,449 Cal. — 0,987 Cal. = 14,462 Cal. Ein Versuch mit derselben Säure nach vorgängiger Lösung in Wasser (120 Grm. in 3,128 Lit. und 56 Grm. Kali in 5,6 Lit. Wasser) ergab

141,618 Cal. × 102 = 14,445 Cal. für 102 Grm. Säure,

eine Zahl, welche ebenfalls wenig von der berechneten abweicht.

2. *Säure erhalten durch Oxydation von Amylalkohol:* a. Erste Probe. Die Säure vorher gelöst, Kali (56 Grm.) gelöst in 5,6 Lit. Wasser beim ersten Versuche und in 1,44 Lit. beim zweiten und dritten Versuche.

1. 150,252 × 102 = 15,326 Cal. $t = 15,302^0$
2. 150,730 × 102 = 15,375 „ $t = 14,764$
3. 151,069 × 102 = 15,409 „ $t = 14,380$

Mittel = 15,570 Cal.

Die bei der Auflösung dieser Säure in Wasser entwickelte Wärmemenge ergab sich bei einem directen Versuche = +0,672 Cal. (102 Grm. Säure gelöst in 4,89 Liter Wasser). Zieht man diese Zahl von 15,370 Cal. ab, so ergiebt sich die Wärmetönung bei der Einwirkung von in Wasser gelöster Valeriansäure auf Kali 15,370—0,672 = 14,698 Cal.

b. Zweite Probe von einer anderen Darstellung: Säure nicht gelöst, Kali (56 Grm.) in 5,93 Lit. Wasser.

1. 149,504 × 102 = 15,249 Cal. $t = 17,034^0$
2. 149,918 × 102 = 15,292 „ $t = 16,608$.

Dieselbe Säure vorher in Wasser gelöst und zwar bei den ersten zwei Versuchen 102 Grm. Säure in 5,45 Lit., beim letzten in 4,26 Lit. Wasser; 56 Grm. Kali bei allen drei Versuchen in 5,93 Lit. Wasser.

1. 144,258 × 102 = 14,714 Cal. $t = 16,626^0$
2. 143,563 × 102 = 14,643 „ $t = 16,584$
3. 142,242 × 102 = 14,509 „ $t = 16,821$

Mittel = 14,622 Cal.

Diese Zahl weicht nur wenig von der ab, welche man auf indirectem Wege durch die Subtraction 15,271—0,672=14,599 erhält. Das schliessliche Mittel aus beiden Proben ergiebt sich = 14,679 Cal. für 102 Grm.

*Wärme entwickelt bei der Bildung des trimethylessigsauren Kaliums.*

Die Trimethylessigsäure hat Vf. durch Vermittelung Buttlerow's erhalten. Säure vorher nicht gelöst; Kali (56 Grm.) gelöst in 1,24 Lit. Wasser.

1. 135,350 × 102 = 13,806 Cal. $t = 16,824^0$
2. 135,460 × 102 = 13,817 „ $t = 16,080$

Mittel = 13,812 Cal. für 102 Grm. fester Säure.

Diese Zahl ist fast identisch mit dem Werthe 13,9, welchen Berthelot für die Pivalinsäure von Friedel erhalten hat.

Säure vorher gelöst (102 Grm. in 4,83 Lit. Wasser); Kali (56 Grm. in 5,93 Lit.

1. 136,329 × 102 = 13,906 Cal. $t = 15,441^0$
2. 136,537 × 102 = 12,927 „ $t = 15,568$

Mittel = 13,916 Cal. für 102 Grm. gelöster Säure.

Eine Vergleichung dieser beiden Zahlen ergiebt, dass bei der Auflösung der Trimethylessigsäure in Wasser nur eine äusserst geringe Wärmetönung stattfindet.

Aus diesen Untersuchungen glaubt Vf. folgende Schlüsse ziehen zu können:

1. Die Wärmemengen, welche bei der Bildung der Kaliumsalze der fetten Säuren entwickelt werden, scheinen für die höheren Glieder grösser zu sein als für die niedrigeren:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Für 1 Mol. | Ameisensäure fand | Berthelot | + 13,3 Cal. |
| „ „ | Essigsäure „ | „ | + 13,4 „ |
| „ „ | Buttersäure „ | Vf. | + 14,3 „ |
| „ „ | Isobuttersäure „ | „ | + 14,3 „ |
| „ „ | Valeriansäure aus rad. val. | fand Vf. | + 14,4 „ |
| „ „ | „ durch Oxydation | fand Vf. | + 14,5 „ |

Versuche von Berthelot (siehe den folg. Artikel) bestätigen dieses Resultat im Allgemeinen.

2. Die beiden Isobuttersäuren entwickeln fast genau die gleiche Wärmemenge und zwar sowohl bei ihrer Lösung in Wasser = +0,48 und + 0,58 (Isosäure) als auch bei ihrer Verbindung mit Kali = +14,3.

3. Die beiden Valeriansäuren geben bei ihrer Lösung in Wasser ebenfalls nur wenig abweichende Zahlen: + 0,99 und +0,67 und bei ihrer Verbindung mit Kali fast übereinstimmende Resultate: + 14,4 u. +14,6. Die Trimethylessigsäure dagegen giebt bei der Vereinigung mit Kali eine geringere Wärmeentwickelung: +13,9. (C. r. **80**. 568.)

---

## Untersuchungen über die fetten Säuren und deren Salze,

von

Berthelot.

Diese Untersuchungen erstrecken sich auf die fünf ersten Glieder der Fettsäurereihe: Ameisensäure, $C_2H_2O_4$, Essigsäure, $C_4H_4O_4$, Propionsäure, $C_6H_6O_4$, Buttersäure, $C_8H_8O_4$, und Valeriansäure, $C_{10}H_{10}O_4$. Es wurden nur völlig reine Säuren und Salze verwendet. Zuerst wurde die Bildung im gelösten und im festen Zustande studirt: darnach versuchte Vf., den Grad der Stabilität der Salze dieser Säuren bei Gegenwart von Wasser zu bestimmen, und endlich stellte er noch Beobachtungen über die gegenseitige Verdrängung der Säuren an.

1. *Bildung der Salze im gelösten Zustande.* — Es wurden das Natrium-, Barium- und Ammoniumsalz mit einander verglichen. Man fand zwischen 8 und 10°:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure (1) | $C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) | + NaO (1 Aeq.=2 L.) | entw. | +13,38 Cal. |
| „ | $C_2H_2O_4$ ( „ ) | + BaO verdünnt | „ | +13,43 „ |
| „ | $C_2H_2O_4$ ( „ ) | + $NH_3$ (1 Aeq.=2 L.) | „ | +11,90 „ |
| Essigsäure | $C_4H_4O_4$ ( „ ) | + NaO (1 Aeq.=2 L.) | „ | +13,33 „ |
| „ | $C_4H_4O_4$ ( „ ) | + BaO verdünnt | „ | +13,40 „ |
| „ | $C_4H_4O_4$ ( „ ) | + $NH_3$ (1 Aeq.=2 Lit.) | „ | +11,90 „ |
| Propionsäure (2) | $C_6H_6O_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) | + BaO verdünnt | „ | +13,40 „ |
| Buttersäure (3) | $C_8H_8O_4$ ( „ ) | + NaO (1 Aeq.=4 Lit.) | „ | +13,66 „ |
| Val.-S. d. Oxyd. (4) | $C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq.=5 L.) | + NaO (1 Aeq.=5 L.) | „ | +13,98 „ |
| „ | $C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq.=5 L.) | + $NH_3$ (1 Aeq.=2 L.) | „ | +12,7 „ |
| Val.-S. aus Valeriana | $C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq.=4 L.) | + $NH_3$ (1 Aeq.=2 L.) | „ | +12,6 „ |

(1) Versuchsresultate: Ameisensaures Natrium bei 10°:

$C_2HNaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + HCl (1 Aeq.=2 Lit.) entw. + 0,66
NaCl (1 Aeq =4 Lit.) + $C_2H_2O_4$ (1 Aeq. =2 Lit.) „ + 0.02
$N - N_1 = -0,64$.

Nun ist $N_1$ für HCl = 14,02 bei 10°, woraus N = 13,38.

(2) Siehe folgende Seite.

Es folgt aus diesen Zahlen, dass bei der Bildung der neutralen Salze der fetten Säuren mit einer und derselben Base innerhalb verdünnter Lösungen nahezu die gleichen Wärmemengen entwickelt werden. Für Essigsäure, Ameisensäure und Propionsäure sind die Zahlen beinahe identisch; die Buttersäure entwickelt etwas mehr Wärme (ungefähr + 0,3) und die Valeriansäure noch mehr (+0,6). Diese Resultate stimmen im Allgemeinen mit den von LOUGUININE (sieh. d. vor. Abhandl.) überein. Dagegen variiren die Resultate für das Butyrat und Valerianat gegenüber den für das Acetat und Formiat erhaltenen mit der Concentration, da die Verdünnungs-

---

$C_2HNaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $C_4H_4O_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) entw. +0,08
$C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) „ +0,12 } $N-N_1=0,04$

Nun ist $N_1$ für $C_4H_4O_4$ = 13,33, woraus N=13,37.

Die Zahlen 13,38 und 13,37 für das Natriumformiat stimmen vollkommen überein. Sie sind etwas grösser als diejenigen Werthe, welche Vf. früher (Ann. Chim. Phys. [5] 4. 90) gefunden hat; doch waren letztere Versuche weniger genau infolge eines Rechnungsfehlers bei der Reduction der Versuchsresultate auf gleiche Temperaturen, besonders in Bezug auf die Verbindung der Chlorwasserstoffsäure mit Natron. Dieser letztere Rechnungsfehler hat die Resultate um 0,3 – 0,4 zu hoch werden lassen.

Bariumformiat bei 10°:

$C_2HBaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + HCl (1 Aeq.=2 Lit.) + 0,90
BaCl (1 Aeq.=4 Lit.) + $C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) + 0,06 } $N-N_1 = -0,84$.

Nun ist $N_1$ für HCl = 14,20 bei 10°, woraus N = +13,46.

Andrerseits wurde ebenfalls für 10° gefunden

| | |
|---|---|
| $C_2HBaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $SO_4H$ (1 Aeq.= 2 Lit.) | + 5,40 |
| $SO_4H$ (1 Aeq.=4 Lit.) + BaO (1 Aeq.=5,5 Lit.) | +18,83 |
| woraus $C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) + BaO verdünnt | +13,43 |

was mit dem Werthe +13,46 übereinstimmt.

Alle diese Flüssigkeiten wurden aus krystallisirten und vorher analysirten Salzen bereitet, was auch von den folgenden Daten gilt.

(2) Bariumpropionat bei 10°:

$C_4H_4O_4$ (1 Aeq.= 4 Lit.) + $C_6H_5BaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) +0,08
$C_6H_6O_4$ (1 Aeq. = 4 Lit.) + $C_4H_3BaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) +0,12 } $N-N_1 = +0,04$

Nun ist $N_1$=13,40 für Essigsäure; woraus N = 13,44.

$C_6H_5BaO_4$ (1 Aeq.=11 Lit.) + $SO_4H$ (1 Aeq.=2 Lit.) + 5,46
woraus $C_6H_6O_4$ (1 Aeq.=5,5 Lit.) + BaO (5,5Lit.) +13,37.

Vf. nimmt von beiden Zahlen 13,44 und 13,37 das Mittel = 13,40.

(3) Nafriumbutyrat bei 8,5°:

$C_8H_7NaO_4$ (1 Aeq.=8 Lit.) + $C_4H_4O_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) +0,00
$C_4H_5NaO_4$ (1 Aeq.=8 Lit.) + $C_8H_6O_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) +0,40 } $N-N_1 = +0,40$.

Nun ist $N_1$ = 13,33 (Essigs.); woraus N = 13,73

$C_8H_7NaN_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) +0,00
$C_2HNaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $C_8H_6O_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) +0,24 } $N-N_1 = +0,24$.

Nun ist $N_1$ = 13,38 (Ameisensäure); woraus N = 13,62.

$C_8H_7NaO_4$ (1 Aeq.=8 Lit.) + HCl (1 Aeq.=2 Lit.) +0,54
NaCl ( „ ) + $C_8H_6O_4$ (1 Aeq=2 Lit.) +0,15 } $N-N_1 = +0,39$

Nun ist $N_1$ = 14,08 (Chlorwasserstoffsäure); woraus N = 13,69.

Das Mittel aus den Werthen 13,73, 13,69 und 13,62 = 13,68.

(4) Natriumvalerianat (durch Oxydation erhalten) bei 8,5°:

$C_{10}H_9NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $C_4H_4O_4$ (1 Aeq.=5 Lit.) +0,00
$C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq.=5 Lit.) +0,81 } $N-N_1 = +0,81$.

Nun ist $N_1$ = 13,33; woraus N = 14,14.

Wenn man die Verdünnungswärme berücksichtigt, so ergiebt sich der Werth + 14,03.

$C_{10}H_9NaO_4$ (1 Aeq.=10 Lit.) + $C_8H_6O_4$ (1 Aeq.=5 Lit.) +0,27
$C_8H_7NaO_4$ (1 Aeq.=10 Lit.) + $C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq.=5 Lit.) +0,53 } $N-N_1 = +0,26$.

Nun ist $N_1$ = 13,66 (Buttersäure); woraus N = 13,92.

Das Mittel aus den Werthen 14,03 und 13,92 ist + 13,98.

Vf. hat diesen Werth auch auf directem Wege durch Verbindung von Natron mit freier Säure bestimmt und 14,2 gefunden, eine Zahl, die er für weniger genau annimmt wegen der Schwierigkeit die Menge der gelösten Valeriansäure absolut genau zu bestimmen. Uebrigens bezieht sich die Zahl auch auf eine etwas concentrirte Flüssigkeit, woraus sich ebenfalls die Abweichung erklärt.

Ammoniumvalerianat durch directe Vereinigung von Ammoniak u. verdünnter Säure erhalten. bei überschüssigem Ammoniak berechnet sich die Wärme auf + 13,0.

wärme der ersteren Salze grösser ist als die der letzteren. Das Natriumbutyrat z. B. giebt für 2 Lit. Flüssigkeit und für 1 Aeq. Salz + 13,4, während dieselbe Bildung auf 12 Lit. Flüssigkeit bezogen 13,75 giebt. Gleichwohl gestatten diese Unterschiede zwischen der Verbindungswärme zweier Salze bezogen auf eine äquivalente Concentration, wie Vf. dies schon früher dargethan hat, die reciproke Verdrängung der fetten Säuren aus ihren Lösungen zu studiren. Zu bemerken ist noch, dass die beiden isomeren Valeriansäuren nahezu die gleiche Wärmemenge entwickeln, wenn sie sich mit Ammoniak verbinden, ein Resultat, welches sowohl mit dem von Louguinine über die isomeren Valerian- und Buttersäuren erhaltenen, als auch mit dem übereinstimmt, welches Vf. vor einiger Zeit für die Trimethylessigsäure erhalten hat.

In Bezug auf ihren Charakter als Säure unterscheiden sich die verschiedenen isomeren Säuren von einander nicht bedeutend, d. h. sie vollenden bei ihrer Verbindung mit derselben Base im gelösten Zustande nahezu die gleiche Arbeit, eine Bemerkung, die für alle Säuren der ganzen homologen Reihe gilt, von der Buttersäure an bis zur Valeriansäure.

2. *Bildung der Salze im festen Zustande.* Um genauere Aufschlüsse über die thermischen Erscheinungen bei den chemischen Verbindungen zu erhalten, ist es, wie Vf. früher gezeigt hat, stets richtiger, die Vorgänge auf den festen Aggregatzustand zu beziehen; die Differenzen zwischen der Stabilität der Verbindungen lassen sich dann durch die thermischen Wirkungen weit besser erkennen, und überdies variiren die Wärmeentwickelungen bei der Reaction fester Körper mit der Temperatur nicht so bedeutend, oder besser gesagt, sie variiren viel langsamer als beim flüssigen Zustande. Demzufolge hat Vf. seine Untersuchungen über die obigen Salze auf die Anhydride, sowie auf bestimmte Hydrate derselben ausgedehnt*. Er hat ferner die Schmelzungswärme der Ameisensäure und der Essigsäure bestimmt; leider sind die drei übrigen Säuren nicht im festen Zustande bekannt.

Die Resultate der folgenden Tabelle beziehen sich auf die Wärmemengen, welche auftreten, wenn die Reaction nach der Gleichung

$$C_{2n}H_{2n} + RO,HO = C_{2n}H_{2n-1}RO_4 + H_2O_2$$

von Statten geht.

Den Salzen aus der Fettsäurereihe hat Vf. noch einige Benzoate hinzugefügt, um eine Vergleichung zu gewinnen.

| | Alle Körper fest | Flüssige Säure und Wasser |
|---|---|---|
| *Natriumsalze.* | | |
| Formiat, $C_2HNaO_4$ | +22,6 | +23,5 |
| Acetat, $C_4H_3NaO_4$ | +18,3 | +19,0 |
| Butyrat, $C_8H_7NaO_4$ | „ | +18,3 |
| Valerianat, $C_{10}H_9NaO_4$ | „ | +15,9 |
| Benzoat, $C_{14}H_5NaO_4$ | +17,4 | |
| *Kaliumsalze.* | | |
| Formiat, $C_2HKO_4$ | +25,8 | |
| Acetat, $C_4H_3KO_4$ | +21,9 | |
| Trimethylacetat, $C_{10}H_9KO_4$ | +20,5 | |
| Benzoat, $C_{14}H_5KO_4$ | +22,5 | |
| *Bariumsalze.* | | |
| Formiat, $C_2HBaO_4$ | +19,0 | +19,9 |
| Acetat, $C_4H_3BaO_4$ | +15,2 | +15,9 |
| Propionat, $C_6H_5BaO_4$ | „ | +17,3 |

* Auch für diese Reaction giebt Vf. die Resultate der directen Versuche an, auf welche hiermit zu verweisen ist.

*Ammoniumsalze.*

| | Alle Körper fest | Flüssige Säure und Wasser |
|---|---|---|
| Flüssige Säure + $NH_3$ Gas = festem Salze | | |
| Formiat, $C_2H_2O_4,NH_3$ | +23,3 | |
| Acetat, $C_4H_4O_4,NH_3$ | +20,6 | |
| Valerat, $C_{10}H_{10}O_4,NH_3$ | +17,5 | |

Hieran knüpfen sich noch folgende Daten über die Bildung einiger sauren Salze.

Natriumtriacetat krystallisirt: $C_{10}H_9NaO_4,2\,C_{10}H_{10}O_4$:

$3\,C_4H_4O_4$ flüssig + NaO,HO fest = Triacetat + $H_2O_2$ flüssig, entw. +28,7
$2\,C_4H_4O_4$ flüssig + $C_4H_3NaO_4$ fest = Triacetat fest, „ + 9,7

Ammoniumtrivalerianat krystallisirt: $C_{10}H_{10}O_4,NH_3,2\,C_{10}H_{10}O_4$:

$3\,C_{10}H_{10}O_4$ flüssig + $NH_3$ Gas = Trivalerianat, entw. +23,7
$2\,C_{10}H_{10}O_4$ flüssig + $C_{10}H_{10}O_4NH_3$ fest = Trivalerianat fest, entw. + 6,3

Die Verbindungswärme der neutralen festen Salze der Fettsäuren mit einer und derselben Base ist, wie man sieht, auffallend geringer, als die der Salze der starken Säuren, z. B. der Nitrate ($NO_6Na$ : + 35,8), der Sulphate ($SO_4Na$ : + 35,7 flüssig und 34,7 fest) und selbst der Oxalate (+ 26,5). Die Ameisensäure, d. i. die an Sauerstoff reichste Säure aus der Fettreihe entwickelt beträchtlich mehr Wärme als alle die übrigen. Die Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Trimethylessigsäure stehen einander weit näher. Im Allgemeinen aber sieht man, dass die Wärmeentwickelung abnimmt, je höher das Aequivalent der betreffenden Säure ist. Diese Abnahme ist correlativ mit einer Verminderung der Stabilität. In der That sind die Salze der höheren Glieder aus der Fettsäurereihe unter dem Einflusse von Wasser leichter zersetzbar als die der übrigen, namentlich wenn eine schwache Säure, z. B. Kohlensäure, mitwirkt: der Geruch, welchen die buttersauren und valeriansauren Salze an der Luft entwickeln, ist durch diese Ursache bedingt. Temperaturerhöhung steigert die Zersetzbarkeit und bei der Destillation erhält man geringe Spuren freier Säure, wie dies u. a. von Dibbits mit essigs. Salze nachgewiesen ist. Derselben Ursache, deren Einfluss mit dem Aequivalente steigt, schreibt Vf. auch die leichte Zersetzbarkeit der Seifen durch Wasser zu und erinnert dabei an die bekannten Untersuchungen von Chevreul über die sauren Alkalisalze der Stearin- und Mangarinsäure. Er gedenkt hierauf bei einer nächsten Publication, welche sich auf die reciproken Verdrängungen der fetten Säuren in deren Salzlösungen beziehen wird, zurückzukommen. (C. r. 80. 592.)

## Kleine Mittheilungen.

**Darstellung und Verwendung des Ammoniaks**, nach einem Berichte von Seidel. (Schluss.) Die erfolgreiche Wiederaufnahme der schon vor mehr als 30 Jahren versuchten Methode, durch Behandlung von Chlornatrium mit Ammoniumcarbonat Soda zu erzeugen, hat der Darstellung von Ammoniak in den letzten Jahrzehnten ebenfalls bedeutenden Vorschub geleistet. Sollte, wie es fast den Anschein hat, der Ammoniak-Sodaprocess in grösserem Umfange zur Ausführung kommen, so würde dieser Umstand zur weiteren Entwicklung der Ammoniakindustrie sehr wesentlich beitragen.*

Die Verdichtbarkeit des Ammoniaks und seine grosse Löslichkeit in Wasser haben zu dem Ge-

* Herr Professor A. W. Hofmann bemerkt hierzu, dass nach Privatmittheilungen, welche ihm von deutschen Ammoniakfabriken zugehen, eine Vermehrung der Nachfrage nach Ammoniumcarbonat in Folge seiner Anwendung für den Ammoniak-Sodaprocess kaum verspürt worden sei.

danken geführt, dasselbe als Bewegkraft für Maschinen zu verwenden. Die ersten, dieses Ziel anstrebenden Versuche sind von TELLIER u. FLANDRIN angestellt worden. Im Anschlusse an diese Versuche hat später TELLIER das Ammoniak den mannigfaltigsten Verwendungen in der Technik dienstbar zu machen gesucht, ohne jedoch zu durchschlagenden Erfolgen zu gelangen, was theilweise wohl auch dem Umstande zuzuschreiben sein mag, dass sich der Handelswerth des Ammoniaks in den letzten Jahren so sehr gesteigert hat. Auch DELAPORTE hat sich für Frankreich eine Ammoniakgasmaschine patentiren lassen.

Noch mögen hier schliesslich einige Vorschläge kurz erwähnt werden, welche die Darstellung verschiedener Ammoniumverbindungen betreffen.

Bekanntlich wird das Ammoniak nicht nur von Säuren, sondern auch von vielen Salzen fixirt, welche in diesem Falle dem Ammoniak gegenüber die Rolle einer Säure spielen. Diese Verbindungen, über welche zahlreiche Versuche von H. ROSE, PERSOZ und RAMMELSBERG vorliegen, entlassen das Ammoniak beim Erwärmen, eine Eigenschaft, welche im Laboratorium vielfach für die Darstellung des verflüssigten Ammoniak verwerthet worden ist. Neuerdings hat KNAB den Vorschlag gemacht, derartige Salzverbindungen des Ammoniaks industriell zu gewinnen, um das Gas in dieser Form zu magaziniren. Dieselben würden alsdann nur gelinde erhitzt zu werden brauchen, um alsbald einen Strom von trocknem Ammoniakgas zu liefern. Chlorcalcium könne auf diese Weise 50 p. c. seines Gewichtes an Ammoniak aufnehmen, während starker Salmiakgeist nur 20 p. c. Ammoniak enthalte. Letztere Angabe ist jedenfalls ein Irrthum, da Wasser selbst bei 15° mehr als 30 p. c. seines Gewichtes an Ammoniak aufzunehmen im Stande ist.

Das für analytische Zwecke so vielfach verwendete Schwefelammonium ist bisher fast nur durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in kaustisches Ammoniak bereitet worden. Fabrikmässig wird diese Substanz von SPENCE gewonnen, indem er Ammoniumsulphat oder Ammoniumchlorid, mit der doppelten Gewichtsmenge von Sodarückständen oder Gaskalk gemischt, der Einwirkung von Wasserdampf aussetzt und die Destillationsproducte durch geeignete Condensationsvorrichtungen verdichtet.

Endlich hat KUHHEIM eine einfache, aber unter Umständen sehr vortheilhafte Verbesserung in der Darstellung des Ammoniumcarbonats angegeben. Bisher hat man dieses Salz fast nur durch Zerlegung von Salmiak mit Calciumcarbonat gewonnen, wobei verhältnissmässig werthloses Chlorcalcium als Nebenproduct erhalten wird. Indem man statt Calciumcarbonat das entsprechende Bariumsalz anwendet, erhält man eine Lösung von Chlorbarium, welche mit Nutzen zur Darstellung von Permanentweiss verwerthet werden kann. (D. Ind. Ztg. 1875. 93.)

**Ueber Melassenbildung,** von E. FR. ANTHON. Noch immer sind die Chemiker nicht gleicher Ansicht darüber, was man unter „melassenbildend" zu verstehen habe. Die einen nehmen an, gestützt auf die Thatsache, dass manche Salze (z. B. Salpeter) neben Zucker, wenn beide allein in Lösung vorhanden sind, bis auf die letzten Theile neben einander krystallisiren, ohne Melasse zurückzulassen — dass krystallisirbare Salze keine Melassenbildner seien und betrachten als solche nur nichtkrystallisirbare organische Stoffe, als gummöse, Farb-, Extractiv-Stoffe etc. Andere dagegen betrachten die Salze so entschieden als Melassenbildner, dass geradezu die gegenwärtig übliche Rendements-Berechnung bei Untersuchung des Zuckers nur auf dieser Ansicht basirt, indem bekanntlich dieser Berechnung die Annahme zu Grunde liegt, dass 1 Thl. Salz 5 Thle. Zucker in Melasse überführe — eine Annahme, welche jeder wissenschaftlichen Grundlage entbehrt u. für Rübenzuckerproducte nur zufällig annähernd richtig ist. Wieder andere nehmen alle neben dem Zucker vorhandenen und in Wasser oder Zuckerlösung löslichen Stoffe als melassenbildend an ohne Rücksicht darauf, ob solche organischer oder unorganischer Abstammung sind, und endlich gruppiren viele Chemiker die „Nichtzuckerbestandtheile" in a. melassenbildende; b. indifferente und c. der Melassenbildung entgegenwirkende.

Zur Berichtigung dieser heterogenen Ansichten, von denen einzig und allein nur die dritte ihre volle Berechtigung hat, sei folgende Thatsache mitgetheilt.

Dass das Chlorcalcium die Eigenschaft hat, in mässiger Menge zugesetzt, die Löslichkeit des Rohzuckers in Wasser zu vermindern und infolge dessen in einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Zuckerlösung eine namhafte Menge Zucker zum Auskrystallisiren zu veranlassen, ist vollkommen sichergestellt. Nun aber kommt umgekehrt demselben Salze, wenn es in grösserer Menge der Zuckerlösung zugesetzt wird, auch die Eigenschaft zu, in Ueberschuss gelösten Zucker derart am Krystallisiren zu verhindern, dass selbst nach sehr langer Zeit kein Zucker auskrystallisirt.

Eine Lösung von 100—110 Thln. Zucker u. 8—12 Thln. trocknem Chlorcalcium in 50 Thln. Wasser setzt beim Erkalten u. Stehenlassen leicht und in ziemlich reichlicher Menge Zucker in Krystallen ab. Umgekehrt liefert eine Lösung von 50 Thln. Zucker u. etwa 85 Thln. trocknem Chlorcalcium in 100 Thln. Wasser eine Lösung, die bei hinlänglichem Abkühlen sehr leicht schön krystallisirtes Chlorcalcium absetzt. Das erste Beispiel zeigt, dass das Chlorcalcium unter Umständen die Krystallisation des Zuckers nicht verhindert, während das zweite den Beweis dafür liefert, dass auch das Chlorcalcium aus Zuckerlösung sich in Krystallen auszuscheiden vermag, der Zucker seine Krystallisirbarkeit somit nicht aufhebt. Diese beiden Thatsachen für sich allein betrachtet, berechtigen zu der Annahme, dass das Chlorcalcium nicht melassenbildend sei.

(Schluss folgt.)

**Zur Untersuchung des Wachses**, von H. Hager. Von Fulda wurden dem Vf. zwei aus Frankreich bezogene Wachsproben behufs Untersuchung übersendet und derselbe hat darüber folgenden Bericht erstattet:

Die eine Sorte Wachs war dunkelbraungelb, die andere bräunlichgelb, im Uebrigen waren sie in ihren physikalischen Eigenschaften sich ähnlich. Ihre Verschiedenheit vom guten Bienenwachse war nur einem Kennerauge bemerklich. Die dunkelbraungelbe Sorte bezeichnet Vf. mit I., die bräunlichgelbe mit II.

1. Das *specifische Gewicht* des Bienenwachses bewegt sich zwischen 0,940 und 0,970. Das spec. Gew. von I war gleich 0,971. Das spec. Gew. von II war gleich 0,965, mithin erwies sich nur bei I eine unwesentliche Differenz.

2. Der *Schmelzpunkt* des Bienenwachses liegt zwischen 65—70° C. Er lag bei I bei 71° C, bei II bei 69—70° C., mithin erwies sich nur bei I eine unwesentliche Abweichung.

3. *Verhalten gegen ein Gemisch von 2 Thln. 90procent. Weingeist und 1 Thl. destillirtem Wasser.* Circa 1,5 Grm. des Wachses wird mit 8—10 C.-C. des Weingeistgemisches aufgekocht, durchschüttelt und erkalten gelassen. Die kalte weingeistige Flüssigkeit ist sehr wenig trübe und giebt ein Filtrat, welches mit einem doppelten Volum Wasser verdünnt nicht getrübt wird. Eine Trübung deutet auf die Gegenwart von Harz. Bei I und II zeigte sich die unter dem Wachse abgelagerte Flüssigkeit trübe, von weisslichen Flocken durchsetzt, was auf einen Gehalt von Harz, chinesischem oder Pflanzenwachs oder Stearin hinwies. Die kalte abfiltrirte weingeistige Flüssigkeit mit Wasser durchmischt erfuhr keine Trübung. Mithin lag bei I und II keine Verfälschung mit Harz vor.

4. *Verhalten gegen Boraxlösung.* Reines Bienenwachs mit wässriger Boraxlösung gekocht und durchschüttelt und dann erkalten gelassen, sammelt sich auf dem Niveau der Boraxlösung unverändert, und diese Lösung ist kaum trübe oder fast durchsichtig klar. Dagegen lieferte I unter denselben Umständen eine gelblichgraue milchige Boraxlösung, auf welcher sich erst nach längerem Stehen eine dicke rahmähnliche Schicht (Wachsschicht) absonderte. Die Boraxlösung blieb trotzdem milchig. Dieses Verhalten erwies, da Harz abwesend war, die Gegenwart von Pflanzenwachs. II gab unter denselben Umständen eine zwar nicht total milchige, aber doch sehr trübe gelbe undurchsichtige Boraxlösung, auf welcher sich eine erkaltet compactere, aber doch rahmähnliche Wachsschicht ansammelte. Dieses Verhalten liess nur auf die Gegenwart einer geringen Menge Pflanzenwachs schliessen. Dass in dem einen und dem anderen Falle die Verfälschung nicht in Stearin bestehen konnte, liess sich daraus entnehmen, dass mit Stearin (Stearinsäure) verfälschtes Wachs mit Boraxlösung gekocht zwar auch eine milchige, aber rein weisse wässrige Schicht absetzt

5. *Verhalten gegen Natroncarbonatlösung.* Wird reines Bienenwachs mit einer Natroncarbonatlösung (aus 1 Thl. krystallisirtem Natroncarbonat und 10 Thl. destillirtem Wasser bereitet) gekocht, so wird diese Lösung sehr wenig trübe, so dass sie immer noch einen Grad von Durchsichtigkeit bewahrt, und das Wachs sammelt sich unverändert an der Oberfläche der in Ruhe erkaltenden Flüssigkeit. Dagegen gab I mit Natroncarbonatlösung gekocht eine milchige (halb seifenartige) Flüssigkeit, und konnten durch wiederholtes Kochen mit neuen Mengen Natroncarbonatlösung gegen 30 p. c. des Wachses I in diese milchige Flüssigkeit verwandelt werden. II gab ein völlig gleiches Resultat, nur konnten gegen 22 p. c. des Wachses in diese milchige Flüssigkeit verwandelt werden. Dieses Verhalten wies wiederum auf eine Verfälschung mit Pflanzenwachs hin. Wäre Stearin die Verfälschung gewesen, so hätte diese Suhstanz mit der zweiten Kochung vollständig entzogen werden können, und das aus der Natroncarbonatlösung durch Säure Abgeschiedene hätte einige Aehnlichkeit mit dem Stearin (Stearinsäure) haben müssen. Die nach der Kochung von I und II gesammelte Natroncarbonatlösung war nach dem Erkalten dickschleimig, milchig, weisslich graugelb.

6. *Verhalten gegen Aetzammon* (10proc. Salmiakgeist). Wird Bienenwachs mit der 10—15-fachen Menge Aetzammon gekocht, bis es schmilzt, alsdann damit durchschüttelt, wiederum bis zum Aufkochen erhitzt und nun erkalten gelassen, so sammelt sich das Wachs unverändert an dem Niveau des Aetzammons, und dieses letztere ist wenig trübe, selbst oft halbdurchsichtig, immer aber dünnflüssig. Dagegen gab I unter denselben Verhältnissen eine gelblichweisse dickliche Milch u. keine nennenswerthe Wachsabsonderung. II gab eben solche Milch, nur von gelberer Farbe und eine grössere Menge abgeschiedenes Wachs. Hiermit war wiederum in beiden Wachssorten die Gegenwart von Pflanzenwachs erwiesen.

7. Die Prüfung auf Paraffin und Erdwachs führte zu keinem Resultate, so dass die Abwesenheit dieser Substanzen angenommen werden musste.

Aus den vorstehenden Experimentationen ergiebt sich, dass Wachssorte I in einem starken Maasse, vielleicht bis zu 50 p. c., und Wachssorte II in einem nur geringen Maasse, vielleicht bis zu 10 p. c., mit Pflanzenwachs oder chinesischem Wachs verfälschtes Bienenwachs war. (Pharm. C.-H. 16. 65.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 18. **Chemisches** 5. Mai 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Erzgänge von Langenstriegis bei Frankenberg, von Dr. A. Jentzsch. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**Al. v. Fitz Gerald-Minarelli,** Ueber das *thermoelektrische Verhalten von Metallen beim Schmelzen und Erstarren.* Es wurde von A. v. Obermayer gefunden, dass die elektromotorische Kraft von FeSn, Fe—Pb, Fe—Zn, Fe—PbSn$_2$ und CuZn Elementen während des Schmelzens keine sprungweise Aenderung erfahre. Für ein Bi—Fe-Element schien dieses Resultat jedoch nicht vollkommen sichergestellt zu sein. Der Vf. hat daher die Combinationen: Bi—Fe, Bi—Cu, Bi—Pt, Bi—Sb, ferner noch Pb—Sb, Pb—Zn, Sn—Zn, Sn—Sb dem Versuche unterworfen. Die elektromotorische Kraft dieser Elemente ist während des Schmelzens und Erstarrens, von Beobachtungsfehlern abgesehen, gleich. Es wurde ferner die Stromstärke der Elemente bei steigender Temperatur gemessen, die Temperatur mit Hülfe eines Fe—Pt-Elementes beobachtet, und aus den nach der Paalzow'schen Methode beim Schmelzpunkte gemessenen elektromotorischen Kräften der Verlauf dieser letzteren mit der Temperatur von 120° C. bis nahe an die Rothglühhitze ermittelt. Nach diesen Versuchen darf mit Bestimmtheit angenommen werden, dass die elektromotorische Kraft der meisten Thermoelemente während des Schmelzens und Erstarrens höchstens Aenderungen erfahre, welche innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen. (Wien. Akad.-Ber. 1875. 66.)

### 2. Allgemeine Chemie.

**H. Limpricht,** Ueber *Löslichkeitsbestimmungen.* Wenn die Resultate solcher Bestimmungen genau sein sollen, genügt es nicht, eine Lösung nur einige Tage bei constanter Temperatur stehen zu lassen und dann in einem gemessenen Volumen den Gehalt an Gelöstem festzustellen. Denn, wie Vf. durch Beispiele zeigt, scheidet sich selbst nach Wochen immer noch feste Substanz aus einer conc. Lösung aus und es ist deshalb oft sehr schwierig, zu einem befriedigenden Schlusse des Versuches zu gelangen. (Ber. Chem. Ges. 8. 350.)

**L. Pfaundler,** Ueber *Kältemischungen* im Allgemeinen und speciell über jene aus *Schnee und Schwefelsäure.* In der Einleitung bespricht der Vf. den Mangel quantitativer Angaben über die Effecte der gebräuchlichen Kältemischungen, sowohl hinsichtlich des erreichbaren Temperaturminimums als insbesondere der Mengen von Wärme, welche sie zu absorbiren vermögen. Er wendet sich dann zur Berechnung einer der bekannteren dieser Mischungen, nämlich der aus Schnee und Schwefelsäure, für welche die nöthigen Daten aus zwei vorausgegangenen Untersuchungen des Vf's. zur Verfügung standen.

Der erste Abschnitt ist den Mischungen aus Schnee und Monohydrat gewidmet. Die Gleichungen für die Wärme-, resp. Kältemengen und für die Temperaturen der Mischungen nach den verschiedenen Verhältnissen werden entwickelt und durch deren Differentiation die Orte und Grössen der Maxima der Wärme- und Temperaturentwickelung bestimmt. Ebenso wird jenes Verhältniss ermittelt, wo keine Temperaturänderung eintritt. Dann wird gezeigt, wie die Temperaturminima u. damit die Kältemengen durch die Erstarrungs-

temperaturen der Mischung bedingt sind. Es ergiebt sich hieraus für diese Materialien ein erreichbares Temperaturminimum von —22°C. Der Vf. untersucht dann die Mischungen mit Schneeüberschuss, deren Temperaturen in einem ziemlich verwickelten Zusammenhange zu den Mischungsverhältnissen stehen. Die Rechnung führt aber zu dem praktisch interessanten Resultate, dass gerade diese Mischungen, obwohl etwas weniger tief reichend, bei Weitem die vortheilhafteren zu Abkühlungszwecken sind.

Im zweiten Abschnitte wird gezeigt, dass die vortheilhafteste Säure für die Kältemischungen die von der Formel $SO_4H_2 + 2{,}87\,H_2O$ sei, deren Procentgehalt 66,19 beträgt. Auch für diese Säure werden die Wärme- und Temperaturgleichungen für ihre Mischungen mit Schnee abgeleitet und unter Beiziehung der Gleichung für die Erstarrungstemperatur das Temperaturminimum zu —37°C. berechnet, welches einem Gemische von 1 Thl. Säure und 1,097 Thln. Schnee zukommt. Auch hier zeigt sich dann, dass die Mischungen mit Schneeüberschuss für praktische Zwecke eine hervorragende Bedeutung haben, indem ihre Abkühlungswerthe weitaus grösser sind, als die anderen Gemische von tieferer Temperatur.

Im dritten Abschnitte werden die Ergebnisse der Theorie in eine praktisch handliche Form gebracht und die Benutzung einer die Resultate umfassenden Tabelle an mehreren Beispielen dargelegt. Einige mitgetheilte Versuche zeigen die Uebereinstimmung der theoretisch gewonnenen Resultate mit der Erfahrung.

Im vierten Abschnitte wird auf theoretischem Wege eine eigenthümliche Mischungsmethode von Schnee mit Schwefelsäure abgeleitet, welche zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen, deren untere Grenze sich bis jetzt noch gar nicht bestimmen lässt, dienen kann. Es werden schliesslich die Grundzüge eines Apparates angedeutet, welcher es ermöglichen soll, solche tiefe Temperaturen auf einfache und continuirliche Weise hervorzubringen. Eine der Abhandlung beigegebene Tafel erläutert die etwas verwickelten Verhältnisse nach graphischer Methode. (Wien. Akad.-Ber. 1875. 67.)

## 3. Anorganische Chemie.

**F. Nilson,** Ueber die *selenigsauren Salze.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23.** 260.)

**C. G. Lindbom,** Ueber die *Trimetaphosphorsäure.* (Ber. Chem. Ges. **8.** 122.)

**A. Atterberg,** Ueber einige *Verbindungen der Borsäure.* (Ber. Chem. Ges. **8.** 127.)

**H. Topsoe,** Beiträge zur *krystallographischen Kenntniss der seltenen Erdmetalle.* (Ber. Chem. Ges. 8. 129.)

**A. Millot** und **Maquenne,** Ueber *Ammonium-Magnesiumphosphat.* Dieses Salz krystallisirt in Formen von verschiedenem Aeussern, je nach den Bedingungen, unter denen es niedergeschlagen worden. Bald bildet es die charakteristischen Sterne, bald grössere isolirte, mehr oder weniger modificirte Prismen, deren Bildung Neubauer studirt hat. Die Vff. haben dieselben grossen Prismen erhalten durch Ausfällen des Ammoniummagnesiumphosphates in einer Lösung, welche Ammoniumcitrat enthält; Ammoniumtartrat hat durchaus keine ähnliche Wirkung. Enthält die Flüssigkeit wenig Ammoniumcitrat, so fallen prismatische Krystalle nieder; nimmt jedoch die Proportion dieses Reactifs zu, so erscheinen abgestumpfte Prismen und zuletzt oktaëdrische Krystalle. Alle diese Formen gehören dem rhombischen Systeme an und enthalten $PO_4(NH_4)Mg + 6\,H_2O$. Ein Phosphat von ganz anderer Zusammensetzung erhält man beim Erhitzen zum Sieden von äquivalenten Mengen Ammoniumphosphat und Magnesiumsulphat in wässeriger Lösung; es bilden sich alsdann Würfel oder quadratische Tafeln, die keine Farbenerscheinungen im polarisirten Lichte zeigen und der Formel $PO_4(NH_4)Mg + H_2O$ entsprechend zusammengesetzt sind; bei 100° verlieren die Krystalle weder ihre Form, noch geben sie Wasser aus. Dieses Phosphat ist in Wasser ganz unlöslich und wird auch durch Ammoniumnitrat nicht aufgelöst. (Bull Soc. Chim. Par. [N. S.] **23.** 288; Ber. Chem. Ges. **8.** 186.)

**P. T. Cleve,** Beiträge zur Kenntniss der *Chemie der Erdmetalle:* Lanthan, Yttrium, Erbium, Didym und Thorium. (Ber. Chem. Ges. **8.** 128.)

**R. Schneider,** Erwiderung auf die *Prioritätsreclamation* von Hermann, C.-Bl. 1875. 50. (Pogg. Ann. **154.** 295.)

**N. O. Holst,** Beiträge zur Kenntniss der *Cyanverbindungen des Platins.* (Ber. Chem Ges. **8.** 124.)

**J. N. Norblad,** Ueber die *Amphidsalze des Vanadiums.* (Ber. Chem. Ges. **8.** 126.)

## 4. Organische Chemie.

**V. Meyer** u. **J. Locher,** Ueber die Einwirkung von *Wasserstoffgas auf Hydroxylamin.* Eine salzsaure Lösung von Hydroxylamin wird durch Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, auch nicht, wenn man ihr fein vertheiltes Platin zusetzt. Vermischt man aber die salzsaure Hydroxylaminlösung mit etwas wässerigem Platinchlorid und setzt sie darauf der Einwirkung von Wasserstoffgas aus, so wird, während das Platin durch den Wasserstoff in bekannter Weise metallisch abgeschieden wird, das Hydroxylamin-

salz in Salmiak verwandelt. Diese Reaction verläuft bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und unvollständig. Lässt man aber im Wasserbade Wasserstoffgas auf eine mit Platinchlorid vermischte salzsaure Hydroxylaminlösung einwirken, so ist nach einiger Zeit das Hydroxylamin verschwunden und vollständig in Salmiak umgewandelt. Man kann diesen Versuch einfach unter Anwendung von nicht mehr als der theoretisch erforderlichen Menge Wasserstoffgas so anstellen, dass man die Reduction in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Korke vornimmt, welcher einerseits mit einem Döbereiner'schen Wasserstoffapparate verbunden, andererseits (nachdem die Luft verdrängt) verschlossen worden ist, so dass das Wasserstoffgas sich nur in dem Maasse, als es verbraucht wird, entwickeln kann. Nach eintägigem Erwärmen wurde der Wasserstoff durch $CO_2$ verdrängt und der Kolbeninhalt untersucht. Derselbe bestand nur aus Platin und einer wässerigen Lösung von Salzsäure und Chlorammonium. (Ber. Chem. Ges. 8. 219.)

**W. Lossen**, Notiz über die *reducirende Wirkung des Hydroxylamins*. Bezugnehmend auf die vorstehende Beobachtung von Meyer und Locher theilt Vf. Folgendes mit. Die bekannte Fähigkeit des Hydroxylamins, verschiedene Metalloxyde zu reduciren, zeigt sich vorzugsweise in Lösungen, die auf irgend eine Art basisch gemacht sind. Es liegen dem Vf. jedoch auch Beobachtungen vor, nach welchen auch in neutralen oder sauren Lösungen Reduction stattfinden kann. Beim Eindampfen einer Lösung von Kupfervitriol und salzs. Hydroxylamin findet Abscheidung von Kupferchlorür Statt. Auch Platinchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat wirken bei längerem Erhitzen ihrer Lösung aufeinander ein. Ob bei dieser interessanten Reaction die zwischen Platinchlorid und Hydroxylaminsalz für sich mögliche Wechselzersetzung eine Rolle mitspielt, kann Vf. im Augenblicke nicht beurtheilen. Die Reduction verschiedener Metallsalze durch Hydroxylamin führt zur Bildung mancher beachtenswerthen Verbindungen, deren Studium indess noch nicht beendet ist. Vergeblich hat Vf. bisher unter diesen nach einem Dihydroxylamin gesucht, welches sich etwa durch sehr gemässigte Oxydation des Hydroxylamins bilden könnte. Die krystallisirten Producte, die isolirt werden konnten, erwiesen sich als Hydroxylamindoppelsalze od. als Abkömmlinge metallhaltiger Hydroxylamine; so z. B. die früher schon beschriebene Verbindung $4\,NH_3O,PtCl_3$, welche dem Chlorhydrate der ersten Reiset'schen Base entspricht. Als Oxydationsproducte des Hydroxylamins wurden Stickstoff und Stickoxydul gefunden, deren Bildung leicht verständlich ist. (Ber. Chem. Ges. 8. 357.)

**W. Weith** und **B. Schroeder**, Ueber ein *neues Triphenylguanidin*. Ein solches entsteht durch Einwirkung von Cyananilid auf überschüssiges Diphenylaminchlorhydrat. (Ber. Chem. Ges. 8. 294.)

**P. Griess**, Ueber *kreatinartige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe*: 1. Ueber eine neue Bildungsweise des *Benzglykocyamins*; 2. Ueber zwei isomere *Benzkreatine (Methylbenzglykocyamin)*. (Ber. Chem. Ges. 8. 322.)

**P. Jannasch**, Ueber ein *aus krystallisirtem Xylol erhaltenes chlorhaltiges Xylidin*. Durch Einwirkung von 50 Grm. rauchender Salpetersäure auf mit Eis gekühltes Paraxylol (C.-Bl. 1874. 84) erhielt Vf. unter Anwendung geeigneter Vorsichtsmassregeln Mononitroparaxylol, $C_8H_9NO_2$, als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt und bei 234—237° destillirt. Als man dieses mit Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung überführte und durch Zersetzung des salzs. Amidozinnsalzes mit $H_2S$ und nachherige Destillation mit Sodakrystallen abschied, erhielt man ein flüssiges und ein in Krystallen erstarrendes Destillat, welches letztere sich als ein gechlortes Xylidin, $C_8H_{10}NCl$, erwies. Dasselbe schmilzt bei 92—93°, besitzt einen charakteristischen, dem Toluidin ähnlichen unangenehmen, aber schwachen Geruch, ist in Aether, Alkohol und Benzol ungemein löslich, kaum in kaltem, in nicht unbeträchtlicher Menge dagegen in kochendem Wasser, woraus es in schönen glänzenden Blättern krystallisirt, die nach dem Abfiltriren und Trocknen eine Art Seidenblatt bilden. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und beim Erhitzen im heissen Dampfstrome zu matt gelblich gefärbten Tropfen zusammenschmelzend. Mit Säuren verbindet sich das gechlorte Xylidin leicht zu einer wohl charakterisirten, durch schöne Krystallform ausgezeichneten Salzreihe. Vf. stellte das salzs., schwefels., oxals., essigs. und salpeters. Salz dar. (Ann. Chem. Pharm. 176. 55.)

**F. Beilstein** und **Ap. Kurbatow**, Ueber den *Zusammenhang substituirter Benzole und Phenole*. (Ann. Chem. und Pharm. 176, 27; C.-Bl. 1874. 756.)

**J. P. Claesson**, Ueber die *Phenyl- und Aethylsulphacetsäuren* und daraus erhaltene Sulphonverbindungen. (Ber. Chem. Ges. 8. 120.)

**Barth** und **Senhofer**, Ueber die *Constitution der Dioxybenzoësäure*. (Wien. Sitzungsb. 70. 221; C.-Bl. 1874. 566.)

**H. Limpricht**, Ueber vier *isomere Bromsulphobenzolsäuren*. Vf. hat im vorigen Jahre auf drei Bromsulphobenzolsäuren aufmerksam gemacht, die er aus den drei isomeren Amidosulphobenzolsäuren dargestellt hatte. Die vierte, wesentlich von den anderen abweichende Säure entsteht bei Behandlung des Brombenzols mit Schwefelsäure; sie liefert wie die drei anderen beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Resorcin, was auch schon bekannt war. (Ber. Chem. Ges. 8. 322.)

**Th. Zincke**, Ueber das *Reductionsproduct der Benzoylisophtalsäure*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 319.)

**H. Limpricht** und **v. Homeyer**, Ueber *Dinitrodisulphobenzolsäure*. In der Absicht, Dinitrosulphobenzolsäure darzustellen, kochte v. H. anhaltend Nitrobenzolsäure mit dem halben Volumen conc. Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. Das Product war jedoch nicht die erwartete Säure, sondern Dinitrodisulphobenzolsäure. Die aus dem Bleisalze abgeschiedene Säure erstarrt beim Stehen über Schwefelsäure zu einer krystallinischen, sehr bitter schmeckenden Masse. Die Salze sind leicht löslich und nicht gerade durch Neigung zur Krystallisation ausgezeichnet. Untersucht wurden das Kalium-, Natrium-, Barium-, Blei- und Kupfersalz, das Chlorür und die Diazoverbindung. Letztere geht beim Kochen mit Wasser in *Nitrodisulphophenolsäure* u. durch Bromwasserstoff in *Nitrobromdisulphobenzolsäure* über. Mit Zinn und Salzsäure giebt die Dinitrodisulphobenzolsäure *Diamidodisulphobenzolsäure*, welche, in absolutem Alkohol suspendirt, mit salpetriger Säure eine Azoverbindung giebt. Letztere andererseits liefert beim Kochen mit Wasser *Dihydroxyldisulphobenzolsäure*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 289.)

**Rob. Lussy**, Ueber einige *Derivate des Toluylendiamins*: Toluylencyanat, Toluylensulphocarbamid. (Ber. Chem. Ges. **8**. 291.)

**C. L. Jackson**, Ueber *Benzylselencyanat*, $C_7H_7SeCN$. Dasselbe entsteht, wenn man Kaliumselencyanat mit Benzylchlorid behandelt. Es giebt mit rauchender Salpetersäure behandelt *Nitrobenzylselencyanat*, $C_7H_6(NO_2)SeCN$. (Ber. Chem. Ges. **8**. 321.)

**Montgolfier**, Ueber einige Eigenschaften des *einfach u. zweifach gebromten Camphers*. Monobromcampher besitzt das Drehungsvermögen $[\alpha]_d = 139°$; Wasserstoff im Entstehungszustande nimmt das Brom weg und regenerirt Campher. Dibromcampher krystallisirt im rhombischen Systeme; er besitzt das Rotationsvermögen $[\alpha]_d = 102°$. Beide Körper bilden mit HCl, HBr, HJ, $Br_2$, Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. lose Verbindungen, welche flüssig sind. (Ber. Chem. Ges. **8**. 187.)

**L. Bondonneau**, Ueber das *Amylogen* oder die *lösliche Stärke*. (C. r. **80**. 671.)

**Hlasiwetz** u. **Habermann**, Ueber das *Gentisin*. (Wien. Sitzungsber. **70**. 212; C.-Bl. 1874. 568.)

**Hlasiwetz** und **Habermann**, Ueber das *Arbutin*. Aus dieser Untersuchung ergiebt sich, dass dieses Glykosid nicht, wie bisher behauptet wurde, neben Zucker nur Hydrochinon liefert, wenn es mit Säuren oder Fermenten zersetzt wird, sondern dass neben dem Hydrochinon constant eine bisher ganz übersehene krystallisirte Verbindung mit auftritt, welche die Vff. als Methylhydrochinon erkannt haben. Nach einer sorgfältigen Revision auch der bisherigen analytischen Bestimmungen ergiebt sich als neue Formel für das Arbutin $C_{25}H_{34}O_{14}$, und die genannten Zersetzungsproducte entstehen in Gewichtsmengen, welche der Gleichung

$$\underbrace{C_{25}H_{34}O_{14}}_{\text{Arbutin}} + \underbrace{2HO}_{} = \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Hydrochinon}} + \underbrace{C_7H_8O_5}_{\text{Methyl-hydrochinon}} + \underbrace{2C_6H_{12}O_6}_{\text{Glykose}}$$

entsprechen. (Wien. Akad.-Ber. 1875. 73.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**K. Zulkowsky** und **E. König**, Ueber den *Charakter einiger ungeformten Fermente*. Die Vff. haben constatirt, dass die Diastase des Malzes und das Ferment der Hefe im Wasser und Glycerin nicht löslich sind. Wässerige und glycerinige Auszüge von Malz u. Hefe enthalten diese Fermente in Form einer schleimigen Masse, welche durch Schütteln mit Aether als Gallerte auf mechanischem Wege abgeschieden werden können. Im Runkelrübensafte ist ebenfalls eine Substanz enthalten, die auf dieselbe Weise als froschlaichartige Gallerte abgeschieden werden kann, an welcher jedoch noch keine fermentartige Wirkung beobachtet werden konnte. Dieser Körper, welcher schon von Schmidler untersucht und als protoplasmatische Substanz erkannt wurde, macht es sehr wahrscheinlich, dass die Diastase und das Hefeferment in dieselbe Kategorie von Substanzen gehören. (Wien. Akad. Ber 1875. 65.)

**Aug. Husemann**, Identität der Pflanzenbasen *Lycin und Betain*. Das von Husemann u. Marmé i. J. 1864 in Lycium barbarum L. aufgefundene Lycin ist, wie eine Vergleichung desselben mit dem Betaïn ergeben hat, völlig identisch mit letzterem. (Arch. Pharm. [3] **6**. 216).

**R. Hornberger**, **C. Mutschler** und **Fr. Hammerbacher**, Analysen der Asche der Früchte von *Lithospermum officinale* und des Holzes von *Calamus Rotang* und *Bambus arundinacea*. (Ann. Chem. Pharm. **176**. 84.)

**O. Kellner**, Ueber einige *chemische Vorgänge bei der Keimung von Pisum sativum*. Vf. hat durch seine Untersuchungen näheren Aufschluss über die Löslichkeitsverhältnisse der

in verschiedenen Entwicklungsperioden in der Pflanze vorhandenen Substanzen erlangen wollen. Er wählte dazu die Samenkörner einer englischen Zuchtvarietät von Pisum sativum und untersuchte dieselben während verschiedener Keimungsperioden und zwar: 1. nach vollständigem Aufquellen der Körner in Wasser (40—48 Stunden); 2. nach starker Entwicklung der Hauptwurzel, wobei sich aber das erste Stengelglied noch zwischen den Cotyledonen befand (5 Tage); 3. bei Entfaltung der ersten Endknospe und nach Ansetzung von Nebenwurzeln (10 Tage). Die folgenden Tabellen geben die Resultate der Analysen und zwar enthält Tabelle I die Mineralbestandtheile des lufttrocknen vollständigen Samens, Tabelle II die nach der ersten Periode, dem Quellen, Tabelle III die nach der zweiten und Tabelle IV die nach der dritten Periode in Lösung gegangenen unorganischen u. organischen Bestandtheile, unter welchen sämmtlicher Phosphor als Phosphorsäure, sämmtlicher Schwefel als solcher u. die Gesammtmenge der gelösten Stoffe kurz als Gesammt-Lösliches aufgeführt ist. Die Columnen 1—3 geben die nach verschiedenen Bestimmungen auf 100 Grm. lufttrockner Erbsen berechneten Verhältnisse der Bestandtheile an.

| | I. | | II. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 1. | 2. | 3. |
| Eisenoxyd | 0,013 | 0,012 | 0,003 | 0,004 | — |
| Kalk | 0,100 | 0,096 | 0,006 | 0,069 | — |
| Magnesia | 0,161 | 0,166 | 0,116 | 0,109 | — |
| Kali | 1,030 | 1,009 | 1,009 | 0,987 | — |
| Natron | 0,010 | 0,012 | 0,004 | 0,004 | — |
| Kieselsäure | 0,021 | 0,019 | 0,005 | 0,005 | — |
| Phosphorsäure | 0,816 | 0,824 | 0,726 | 0,701 | — |
| Schwefel | 0,472 | 0,485 | 0,463 | 0,455 | — |
| Eiweiss | — | — | 1,492 | 1,747 | 1,706 |
| Löslicher Stickstoff | — | — | 0,748 | 0,688 | 0,702 |
| Gesammt-Lösliches | — | — | 15,488 | 16,205 | 16,024 |

| | III. | | | IV. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | 1. | 2. | 3. |
| Eisenoxyd | 0,005 | 0,005 | — | 0,005 | 0,006 | — |
| Kalk | 0,064 | 0,066 | — | 0,054 | 0,053 | — |
| Magnesia | 0,116 | 0,115 | — | 0,111 | 0,119 | — |
| Kali | 0,998 | 0,981 | — | 0,970 | 0,940 | — |
| Natron | 0,003 | 0,005 | — | 0,004 | 0,003 | — |
| Kieselsäure | 0,007 | 0,007 | — | 0,007 | 0,007 | — |
| Phosphorsäure | 0,698 | 0,686 | — | 0,683 | 0,662 | — |
| Schwefel | 0,430 | 0,436 | — | 0,310 | 0,325 | — |
| Eiweiss | 1,820 | 1,942 | 1,846 | 2,571 | 2,743 | 2,424 |
| Löslicher Stickstoff | 0,764 | 0,743 | 0,778 | 1,049 | 0,984 | 0,966 |
| Gesammt-Lösliches | 17,624 | 18,064 | 17,913 | 20,669 | 20,456 | 19,750 |

Bei einer Vergleichung dieser Tabellen stellt sich heraus, dass die organischen Verbindungen in Folge vitaler Vorgänge bis zu den betrachteten Entwicklungsperioden immer mehr u. mehr in Umlauf gesetzt werden, sei es nun, dass sie nur löslich gemacht, oder zum Theil erst gebildet werden. Die Magnesia zeigt zu allen Zeitpunkten eine gleiche Löslichkeit, während Kalk, Kali, Phosphorsäure u. Schwefel offenbar successive unlöslich werden. Eine solche Veränderung des lösungsfähigen Zustandes der Mineralsubstanzen wäre nur dann möglich, wenn sie in unlösliche organische Verbindungen eingeführt würden, mit alleiniger Ausnahme der Phosphorsäure, die ja auch in unlösliche anorganische Salze übergehen könnte. Alle anderen Verbindungsformen müssten sich bei dem (in der Originalabhandlung) beschriebenen Verfahren der Extraction in der grossen Menge kohlensäurehaltigen Wassers gelöst haben. Am auffallendsten gestaltet sich die Menge und Abnahme des löslichen Schwefels. Vf. vermuthete, dass diese mit einer Reduction von ursprünglich im Samen enthaltenen schwefels. Salzen in Zusammenhang stehe. Er bestimmte daher zunächst in lufttrocknen Erbsen und dann in Samen nach 10tägigem Keimen den Gehalt an schwefelsauren Salzen und fand für den ersten Fall 0,125 bis 0,114 Grm. $SO_3$, für den zweiten Fall nur noch 0,073 bis 0,064 Grm. $SO_3$. Hieraus ergiebt sich in der That eine Abnahme und mithin wahrscheinlich eine durch die chemischen Vorgänge der Keimung bewirkte Reduction der Schwefelsäure. Da indess die Untersuchungsmethode einige Mängel zeigte, so erschien es wünschenswerth zu erfahren, ob dieses für die Schwefelsäure gefundene Resultat im Einklange stehe mit dem Verhalten anderer Säuren in keimenden Samen u. namentlich mit dem der Salpetersäure. Da diese im Samen nicht selbst enthalten ist, so liess man die zu untersuchenden Erbsen in einer Lösung von Kalisalpeter quellen und danach keimen und

bestimmte die Salpetersäure: I nach 48stündigem Quellen, II nach 1tägigem Keimen, III nach 2täg. Keimen. Die in der Quellflüssigkeit enthaltene Menge Salpetersäure betrug in allen Fällen 0,1068 Grm. Darin liess man 10 Grm. Erbsen keimen und es ergaben sich nun bei 6 Versuchsreihen folgende Zahlen, welche die Menge der nach den Zeiträumen I, II und III verschwundenen Salpetersäure angeben:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| 1. | 0,0050 Grm. | 0,0138 Grm. | 0,0196 Grm. |
| 2. | 0,0073 „ | 0,0128 „ | 0,0180 „ |
| 3. | 0,0059 „ | 0,0138 „ | 0,0189 „ |
| 4. | 0,0055 „ | 0,0135 „ | 0,0168 „ |
| 5. | 0,0052 „ | 0,0130 „ | 0,0183 „ |
| 6. | 0,0089 „ | 0,0133 „ | — „ |

Hieraus ergiebt sich, dass auch die Salpetersäure in Berührung mit der sich energisch oxydirenden Substanz des in Entwicklung begriffenen Samens nicht zu bestehen vermag, dass sie zerlegt und in andere Verbindungsformen übergeführt wird. Dieses Ergebniss führte nun zur Anstellung einer anderen Versuchsreihe, durch welche man bezweckte zu erfahren, ob Samen, die in Salpeterlösung gequollen waren, beim Keimen grössere Mengen von Kohlensäure entwickelten als andere in reinem Wasser aufgequollene. 6 Versuchsreihen, auf deren Einzelheiten wir hiermit verweisen, ergaben übereinstimmend, dass in der That der in dem Quellwasser vorhandene Salpeter die genannte Wirkung ausübt. Es entwickelten sich in diesem Falle constant grössere Mengen von Kohlensäure als ohne Anwendung von Salpeter. Somit wäre denn durch diese Keimungsversuche überhaupt bewiesen, dass die in dem Samen enthaltene Schwefelsäure bei der Keimung verschwindet, was nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen nur auf Reductionserscheinungen beruhen kann; dass ferner auch die Salpetersäure im Contact mit den Bestandtheilen des in Entwicklung begriffenen Samens nach u. nach verschwindet und dass in der Beschleunigung der Kohlensäurebildung die hier vor sich gehende Reduction sich direct beobachten lässt. (Landw. Vers.-St. **17**. 408.)

**Giraud,** Vergleichende Untersuchung über *Gummi und Schleime*. Das Tragantgummi enthält mehr als die Hälfte eines in Wasser unlöslichen Pectinkörpers (vielleicht identisch mit Frémy's *Pectose*); derselbe wird durch heisses Wasser und besser noch durch 1procent. Salzsäure in Pectin umgewandelt, welches, wie das gewöhnliche, mit Alkalien in Pectinsäure und Metapectinsäure übergeht. Die näheren Bestandtheile des Tragantgummi sind folgende: 20 Wasser, 60 Pectinkörper, 8—10 lösliches Gummi, 3 Cellulose, 2—3 Stärke, 3 Mineralstoffe u. Spuren von Stickstoffkörpern. — Vf. theilt überhaupt die Pflanzenschleime in drei Gruppen: 1. Tragantgummi, durch die pectinerzeugende Substanz charakterisirt; 2. Pflanzenschleime ohne Pectinkörper, welche durch die schwächsten Säuren unlöslich werden, z. B. Quittenschleim; 3. Pflanzenschleime ohne Pectinkörper, die durch Säuren nicht gefällt, aber dadurch rasch in einen dextrinartigen und einen Zuckerstoff umgewandelt werden. (C. r. **80**. 477.)

**F. Sestini, M. Marro** und **D. Misani,** Studien über die *Futterkräuter* der römischen Campagna. (Landw. Vers.-St. **17**. 437.)

**F. Sestini** u. **G. Del Torre,** Versuche über die chemische Zusammensetzung der in der Provinz Rom erbauten hauptsächlichen *Traubensorten*. (Landw. Vers.-St. **17**. 428.)

**F. Sestini, M. Marro** u. **G. Del Torre,** Ergebnisse der i. J. 1873 in Monterotondo (römische Campagna) angestellten *Rübenculturversuche*. (Landw. Vers.-St. **17**. 440.)

**P. Lagrange,** Ueber den Einfluss des *schwefels. Ammoniaks auf den Anbau der Zuckerrübe*. Das schwefels. Ammoniak scheint ein sehr vortreffliches Düngemittel für die Zuckerrüben zu sein. Es vermehrt den Reichthum an Zucker u. giebt dem Breistoff einen grösseren Werth. Es wird durch die Wurzeln der Rübe leicht zersetzt, welche vorzüglich das Ammoniak assimiliren, während die Schwefelsäure durch die alkalischen und erdigen Carbonate des Bodens neutralisirt wird. (C. r. **80**. 631.)

**S. de Luca,** Untersuchungen über die *Absorption des atmosphärischen Ammoniaks* durch die vulkanische Erde der Solfatare von Puzzuoli. Diese Erde, welche sich in der Nähe von Fumarolen befindet, absorbirt das Ammoniak aus der Atmosphäre. Die Absorption wird durch eine vorgängige Oxydation des sich darin findenden Schwefels und Arsens veranlasst, in Folge dessen sich Ammoniaksalze von Schwefelsäure u. arseniger Säure bilden. Bei Abwesenheit von Feuchtigkeit findet keine Oxydation von Schwefel u. Arsen statt und in Folge dessen wird auch das Ammoniak nicht absorbirt. (C. r. **80**. 674.)

**B. Kreitmair,** Ueber *Ratanhin*. Auf Anregung von v. Gorup-Besanez unterwarf Vf. das amerikanische Ratahiaextract einer neuen Untersuchung, um womöglich über die Constitution des Ratanhins Aufschluss zu erhalten. Wenn auch dies nicht gelang, so wurde doch Genaueres über die Zusammensetzung desselben festgestellt. Behufs Darstellung des Ratanhins wurde das Extract mit viel Wasser behandelt, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt. Nach kurzem Stehen war die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt. Dieselbe wurde abgepresst, mit kaltem Wasser gewaschen, dann in Ammoniak u. etwas Ammoniumcarbonat gelöst, von dem abgeschiedenen Calciumcarbonat abfiltrirt u. die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen waren

weisse zarte Krystallbüschel angeschlossen, die durch Pressen u. Waschen von der Mutterlauge befreit eine weisse, aus feinen Nadeln bestehende verfilzte Masse darstellten. Um dieselbe vollständig zu entfärben und zu reinigen, wurde sie in heissem Wasser gelöst, dem etwas Bleiessig zugesetzt war, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und zwar bei Kochhitze, siedend heiss filtrirt und an einem kalten Orte erkalten gelassen. Alsbald krystallisirte das Ratanhin in prächtigen, blendend weissen, das ganze Gefäss erfüllenden Krystalldrusen. Mit etwas kaltem Wasser gewaschen, gepresst und getrocknet zeigte es alle Kennzeichen chemischer Reinheit. Die Ausbeute betrug ungefähr 0,7 p. c. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}NO_3$. Das Ratanhin verbrennt auf Platinblech ohne Rückstand unter Entwicklung des charakteristischen Geruches nach verbranntem Horn; in kaltem Wasser war er so gut wie unlöslich, schwer löslich in heissem. Alkohol und Aether nehmen nichts davon auf, dagegen wird es sehr leicht von Ammoniak gelöst, scheidet sich aber beim freiwilligen Verdunsten der Lösung unverändert wieder aus. Eine festere Verbindung geht der Körper mit Ammoniak überhaupt nicht ein, da die zurückbleibende Flüssigkeit Ratanhin u. Ammoniak in wechselnden Verhältnissen enthält, welche von dem Grade der Abkühlung abhängen, den die Flüssigkeit erleidet. In der Wärme scheidet sich der Körper völlig ammoniakfrei aus. Eine bestimmte Nitroverbindung konnte nicht erhalten werden. Zu Brom scheint sich das Ratanhin zu addiren und ein krystallisirtes Product zu bilden. (Ann. Chem. Pharm. **176**, 64.)

**T. Begomoloff,** Zur *Harnfarbstofflehre.* (Med. C.-Bl. 1875. 210.)

**P. Schützenberger,** Weitere Untersuchungen über die *Spaltungsproducte des Albumins* (Fortsetzung zu C.-Bl. 1875. 102). Das Eiweiss kann, wie Vf. schon früher angedeutet, als ein complexes Ureïd betrachtet werden; ein selbst während 8 Tagen fortgesetztes Erhitzen mit Barythydrat auf 100° genügt jedoch nicht, um die Harnstoffgruppe vollkommen zu zerlegen, und es ist nothwendig, die Temperatur auf 150° zu steigern. Unter diesen Bedingungen liefern 100 Grm. coagulirtes, trocknes Albumin 4,2 Grm. Ammoniak u. 24 Grm. Bariumcarbonat, also fast genau die einer Zersetzung des Harnstoffs in $2NH_3$ u. $BaCO_3$ entsprechenden Zahlen. Das Albumin enthält daher $^1/_5$ seines Stickstoffs in Gestalt von Harnstoff. Neben Ammoniak u. Bariumcarbonat liefert das Albumin bei seiner Spaltung durch Barythydrat bei 150° geringe Mengen Amidoönanthylsäure, Leucin, Butalanin, Amidovaleriansäure u. eine oder zwei sauerstoffreichere Säuren, die durch ihre Zusammensetzung der Asparaginsäure u. Glutaminsäure sehr nahe stehen. Das vollständige Studium dieser letzteren Säuren ist noch nicht vollendet. Dies sind die Körper, welche alleinig die Spaltungsproducte des Albumins unter diesen Bedingungen darstellen. — Wenn man die Einwirkung des Barythydrates weniger lange andauern lässt und ungefähr nur 24 Stunden erhitzt, so erhält man eine Reihe krystallisirbarer intermdiärer Producte, deren Zusammensetzung, was Kohlenstoff und Stickstoff anbelangt, sich sehr derjenigen der Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ nähert, aber durch einen geringeren Wasserstoffgehalt constant davon abweicht. Nach den aus den analytischen Resultaten abgeleiteten Formeln kann man sie als Verbindungen (unter Wasserabspaltung) mehrerer Moleküle Leucin oder der homologen Körper mit einer Säure, welche die Zusammensetzung der Asparaginsäure besitzt, betrachten; gerade diese Säure, welche man neben Leucin etc. unter den Producten der vollständigen Spaltung aufgefunden hat. (Ber. Chem. Ges. **8**. 185.) Vf. bringt ausser diesen kurzen Mittheilungen bereits einen ausführlichen Bericht über seine Versuche, auf welchen wir hiermit verweisen. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **23**. 161. 216. 241.)

**Aug. Hess,** Ueber *Scammonium.* (Arch. Pharm. [3] **6**. 223.)

**v. Gorup-Besanez,** Notiz über ein unter dem Namen *Ditain* in den Handel gebrachtes *Chininsurrogat.* Unter dieser Bezeichnung wird ein aus Echitas scolaris (Apocineae) dargestelltes braunes Extract von Grupe, Apotheker in Manila, in den Handel gebracht u. als Febrifugum empfohlen. Eine etwa 30 Grm. betragende Menge dieses Extractes wurde vom Vf. analysirt. Nach dem Verfahren von Stas gelang es, in diesem Extracte die Gegenwart eines sehr starken, nichtflüchtigen und krystallisirbaren Alkaloids nachzuweisen, welches als solches durch alle Reactionen mit Sicherheit erkannt wurde. An weitere Versuche damit war wegen der unzureichenden Menge nicht zu denken. (Ann. Chem. Pharm. **176**. 88.)

**M. Rozsnyay,** *Neutrales gerbsaures Chinin.* Ein vollkommen neutrales Chinintannat erzielt man dadurch, dass man das schwefels. Chinin nicht in ungesäuertem, sondern in siedendem Wasser auflöst, und dazu die Gerbsäurelösung, mit etwas stark verdünntem Aetzammon neutralisirt, giebt und beide Flüssigkeiten mischt. Das Verhältniss des verbrauchten Chininsulphates zum erzeugten Chinintannat ist: 1 : 2,5. Das Präcipitat ist ganz geschmacklos, viel löslicher im Magen als das gewöhnliche und bietet noch ausserdem manche therapeutische Vortheile. Von einer sauren Lösung kann niemals ein neutrales Präcipitat erwartet werden. (Pharm. C.-H. **16**. 1106.)

**Lange,** Ueber das Verhalten und die Wirkung der *Ammoniaksalze im thierischen Organismus.* Bei den vom Vf. angestellten Untersuchungen handelte es sich darum, festzustellen, ob durch die Lungen nach Zufuhr von Ammoniaksalzen Ammoniak gasförmig ausgeschieden wird, welches Verhalten zwischen Blut und Ammoniaksalzen besteht und wie die

Ausscheidung derselben auf anderen Wegen erfolgt. Eine andere Versuchsreihe beschäftigt sich damit, zu entscheiden, ob die verschiedenen Ammoniaksalze in ihren entfernten oder allgemeinen Wirkungen gemeinsame Charaktere zeigen. Zur Entscheidung der ersten Frage liess man die Thiere durch Müller'sche Ventile athmen, welche als Sperrflüssigkeit verdünnte Schwefelsäure enthielten; der Exspirationsstrom passirte vorher ein mit Normalschwefelsäure gefülltes Kugelrohr. Nach jedem Versuche wurde die Normalschwefelsäure mittelst Normalnatronlauge titrirt. Zum qualitativen Nachweise des Ammoniaks dient Nessler's Reagenz. Bei dieser Versuchsanordnung gelang es niemals, Ammoniak in der Exspirationsluft nachzuweisen. Ein eigenthümliches Verhalten findet nach des Vfs. Angaben zwischen Blut und Ammoniaksalzen statt. Es geht aus den mitgetheilten Versuchen hervor, einmal, dass Blut normalen Thieren entnommen — nach der Methode von Strauss und Kühne auf freies Ammoniak untersucht — bei 60—65° C. Ammoniak abgiebt, dann, dass lebendes und todtes Blut sich verschieden gegen kohlensaures Ammoniak verhalten. Während nämlich Blut, dem nach der Entfernung aus dem Thierkörper kohlens. Ammoniak zugesetzt war, Ammoniak bei 40—45° C. abgiebt, findet dieses beim Blut, dem lebenden Thiere entnommen, nachdem vorher eine kohlensaure Ammoniakinjection gemacht war, erst bei 80—90° C. statt. Die Bemühungen, genaue Daten über das Schicksal des Ammoniaks im Blute zu erlangen, scheiterten an äusseren Schwierigkeiten. Hier erwartet Vf. Licht von der Entdeckung Schultzen's über die Synthese des Harnstoffs im Blute.

Was die physiologische Wirkung der Ammoniaksalze betrifft, so kommt Vf. zu dem Resultate, dass den Ammoniaksalzen ein gemeinsamer Charakter in der Wirkung zukommt und sie nur hinsichtlich der Intensität ihrer Wirkung von einander abweichen. Als das giftigste Salz wird das Chlorammon angegeben. (A. Langgaard bestätigt das nach eigenen Versuchen.) Die Erscheinungen von Seiten des Nervensystems bestehen in mehr oder weniger heftigen Anfällen von Convulsionen, welche die gesammte willkürliche Musculatur betreffen und in denen bei sehr grossen Dosen das Thier zu Grunde geht. Die Athmung wird in erheblicher Weise durch die Giftwirkung verändert. Unmittelbar nach erfolgter Injection in die Vene tritt Athmungsstillstand ein, mit respiratorischem Charakter, wenige Secunden dauernd, dann entwickelt sich bei mittleren Dosen eine enorme Beschleunigung der Athemfrequenz. Bei grösseren Dosen geht dieser Beschleunigung eine beträchtliche Retardation vorauf. Vagusdurchschneidung nach eingetretener Beschleunigung setzt weder die Frequenz herunter, noch wird die Athmung dyspnoisch. Vagusdurchschneidung vor der Injection ändert insofern das Bild, als der kurze Respirationsstillstand nicht eintritt. Auf den Blutdruck wirkt Ammoniaksalz in der Weise ein, dass nach einem vorübergehenden Sinken derselbe jäh ansteigt, dann sehr allmälig wieder sinkt und innerhalb 1—5 Minuten unter die Norm abfällt. Durchschneidung des Halsmarkes ändert nichts an den Erscheinungen. Die Pulsfrequenz folgt dem Verhalten des Blutdruckes; sie wächst mit diesem bis zu einer gewissen Grenze. Steigerung der Dosen über ein gewisses Maass bedingt ziemlich rasches Sinken des Druckes bis zur Nulllinie und Herzstillstand. Die Deutung, welche Vf. diesen Erscheinungen giebt, ist folgende. Die Ammoniaksalze bewirken Convulsionen, welche vom Rückenmark ausgehen; sie setzten die centralen Respirationsorgane in der Med. oblongata in einen abnorm hohen Erregungszustand und erregen vorübergehend die Vagusendigungen in der Lunge (kurzer respiratorischer Stillstand). Die Blutdrucksteigerung hat mit einem Betroffenwerden des vasomotorischen Centrums in der Medulla nichts zu thun; sie ist unabhängig von den Convulsionen. Unentschieden bleibt, welchen Antheil Herzthätigkeit und Arterientonus an der Drucksteigerung hat. Die Pulsfrequenz entspricht den Beziehungen, welche zwischen der Höhe des Blutdrucks und der Zahl der Herzpulse besteht. (Med. C.-Bl. 1875. 220.)

**R. Frühling** und **Jul. Schulz**, Untersuchung eines *Fleisch-Futtermehles*. Das untersuchte Material wäre eigentlich richtiger als Blutfuttermehl zu bezeichnen, denn es besteht, abgesehen von einer gewissen Menge Kalk, ausschliesslich aus den Bestandtheilen des frischen getrockneten Blutes. Es wird nach einem in den meisten ausserdeutschen Ländern patentirten und geheim gehaltenen Verfahren von dem Erfinder, H. Huch in Braunschweig, direct aus dem in den Schlächtereien abfallenden frischen Blute dargestellt. Es soll zur Ernährung landwirthschaftlicher Nutzthiere, namentlich bei der Aufzucht der Pferde, dienen und eine Ersparniss an werthvollen Futtermitteln (Hafer, Schrot) ermöglichen. Die Analyse ergab 73,3 p. c. organische Stoffe (darin 11,7 p. c. Stickstoff); ausserdem 11,10 kohlens. Kalk, geringe Mengen von schwefels. Kalk, Eisenoxyd, phosphors. Eisenoxyd, Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorcalcium, sowie 12,2 p. c. Feuchtigkeit. Die Thiere sollen nach den mitgetheilten Erfahrungen dieses Blutmehl ohne Widerwillen und mit Erfolg annehmen. (Landw. Vers.-Stat. **17**. 443.)

**Cotton**, Ueber die *antiseptische Wirkung des Campecheholzes*. Wird dasselbe einem in Zersetzung begriffenen Urine zugesetzt, so verschwindet sofort der Geruch. Ein so behandelter Harn gab nach 35 Tagen noch Harnstoffkrystalle. (Repert. Pharm. **2**. 523.)

**M. Rozsnyay**, Ueber *Salicylsäure*. Der allgemeinen Anwendung der Salicylsäure als kräftiges Desinficiens tritt die Schwerlöslichkeit hindernd in den Weg. Die reine Salicyls.

löst sich in 300 Thln. Wasser; in solchem Falle, wo eine kräftigere und concentrirtere Lösung erwünscht wäre, löse man die Salicylsäure mit dreifacher Menge Phosphas sodae in 50—100 Thln. Wasser warm auf, welche auch nach dem Erkalten klar bleibt. Bei offenen Wunden üben aber die Metallsalze allgemein, so auch Phosphas sodae, einen unerwünschten Reiz aus, und wäre dessen Beseitigung und Ersatz erwünscht. Dem Vf. ist es gelungen, durch vielfache Versuche einen Zusatz zu finden, welcher nicht nur die Löslichkeit der Salicylsäure erhöht, sondern, schon an u. für sich ein Desinficiens, die fäulnisswidrigen Eigenschaften der Lösung noch bedeutend vermehrt, und dies ist schwefligsaures Natron. Wenn man 1 Thl. Salicylsäure und 2 Thle. schwefligsaures Natron in 50 Thln. Wasser kalt auflöst, so ist die Lösung vollkommen klar. Diese Lösung reizt eine offene Wunde nicht im geringsten und ist ihre desinficirende Wirkung so bedeutend, dass, während eine gewisse Menge Milch mit einer mit Natronphosphat bereiteten Salicylsäurelösung versetzt, schon nach 5 Tagen bei Zimmertemperatur (15°R.) gerann, eine andere Portion Milch mit einer mit Natronsulphit angestellten Salicylsäurelösung versetzt, bis zu 14 Tagen flüssig blieb. Vf. empfiehlt daher als Desinficiens 1 Thl. Salicylsäure, 1—2 Thle. schwefligs. Natron, in 50—100 Thln. Wasser gelöst, als eine in jeder Beziehung zweckentsprechende Lösung. (Pharm. C.-H. **16**. 105.)

**N. F. Hamberg**, Chemische Untersuchung der *Luft in Wohnzimmern mit arsenikhaltigen Tapeten*. (Arch. Pharm. [3] **6**. 233.)

**Aug. Husemann**, Ueber eine *Vergiftung mit arsenikhaltigem Fuchsin* und die ausserordentliche Giftigkeit der *arsenhaltigen Anilinfarben*. (Arch. Pharm. [3] **6**. 219.)

**Die Wirkung** *des Ammoniaks gegen Schlangenbisse*. Die häufigen Berichte über die glänzenden Wirkungen des Ammoniaks bei Schlangenbissen veranlassten die Londoner medic. Gesellschaft, eine Commission mit der Prüfung des Gegenstandes zu betrauen. Das Ergebniss derselben ist, dass das Ammoniak, wie immer man es anwenden mag, gar keine Wirkung gegen das Schlangengift hat, was schon Fontana nach seinen Experimenten gefunden hat. Eine kräftige Cobra kann bei einem Bisse bis zu 13 Grain Gift ausfliessen lassen. Hunde starben durchschnittlich $^3/_4$ Stunden nach dem Bisse an Respirationslähmung, ohne dass sie durch künstliche Respiration gerettet werden konnten. Bei subcutaner Injection genügte $^1/_3$ Grain des Giftes, um diese Thiere sicher zu tödten. Viel schwächer wirkt der Biss der australischen Tigerschlange (Hoplocephalus curtus). Auf die Bisse dieser beiden Schlangenarten beziehen sich die oben erwähnten günstigen therapeutischen Erfahrungen. Ein starkes Exemplar spritzt auf einmal $1^1/_2$—2 Grain Gift aus. Sind die Giftdrüsen gehörig entleert, so scheint es längere Zeit zu dauern, bis sie wieder geladen werden können. Daher die nachfolgenden Bisse immer weniger gefährlich werden. Von 100 Hunden, die von diesen Schlangen gebissen waren, starben 25, von der gleichen Zahl dagegen nach subcutaner Injection kleiner Giftmengen starben 80. In keinem der Fälle von subcutaner Injection, vorausgesetzt, dass die Giftmenge genügend gross war, vermochte die venöse Injection des Ammoniaks oder irgend ein anderes Mittel eine günstige Wirkung zu entfalten. Beiläufig bemerkt, war das Blut der vergifteten Hunde coagulirt, während vom Menschen bekanntlich das Gegentheil angegeben wird. (Med. C.-Bl. 1875. 238.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**v. Zepharovich**, Krystallographische Beobachtungen am *Aragonit* von Eisenerz und Hüttenberg und am *Arsen* von Joachimsthal. Durch die Untersuchung der Aragonitkrystalle von den genannten alpinen Siderit-Lagerstätten wurde die Kenntniss der Formen dieses Minerales nicht unwesentlich bereichert. Von den neuen Flächen haben mehrere eine, dem bisher allein angegebenen Prisma (110) mehr weniger genäherte Lage, und wurde für diese erkannt, dass sie dem Aragonit eigenthümliche, nicht als Störungserscheinungen aufzufassende seien, gleichwie dies von Websky für die analog auftretenden vicinalen Flächen des Adular nachgewiesen wurde. Die beobachteten neuen Formen sind: (408), (13,0,2), (701), (13,0,1), (14,0,1); (21,25,0), (24,25,0), (57,50,0), (59,50,0), (32,25,0), (34,25,0); (13,13,2), (771), (14,14,1); (17,12,5), (215), (312), (518). — Ueber die feinen nadelförmigen Arsenzwillinge, die neuester Zeit auf dem Geschiebegange in Joachimsthal angetroffen wurden, ist schon früher (C.-Bl. 1875. 69) berichtet. (Wien. Akad.-Ber. 1875. 69.)

## 7. Analytische Chemie.

**Ch. Friedel**, Methode zur *Trennung von Eisenoxyd und Titansäure*. Das Gemenge beider Körper wird in einem Strome von Chlorgas und Salzsäure erhitzt, wobei sich das Eisen als Chlorid verflüchtigt und zum Theil an den kälteren Stellen des Rohres, zum Theil in einer Vorlage condensirt. Die Verflüchtigung des Eisens ist nach 2—3 Stunden vollendet und der Rückstand besteht aus reiner weisser Titansäure. Man kann das Gemenge beider Körper auch zuvor durch feuchtes Wasserstoffgas reduciren und dann erst im Chlorstrome erhitzen. Leitet man Dämpfe von Titanchlorid über hellroth glühendes Eisenoxyd,

so verflüchtigt sich das Eisen vollständig und im Rückstande bleibt nur Titansäure. Diese ihrerseits verflüchtigt sich vollkommen, wenn man bei Weissgluth im Chlorstrome erhitzt, wobei freier Sauerstoff und Titanchlorid entsteht. (Ber. Chem. Ges. 8. 344.)

**Kupferschläger,** *Nachweis theeriger Stoffe im käuflichen Ammoniak.* In mehreren Lehrbüchern der analytischen Chemie findet man zu diesem Behufe eine Methode angegeben, welche darin besteht, das fragliche Ammoniak im Ueberschuss mit einer Lösung eines Eisenoxydsalzes zu vermischen, die Flüssigkeit dann der Ruhe zu überlassen, die klare Lösung abzufiltriren und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zu versetzen. Wenn hierdurch kein Niederschlag und keine Färbung entsteht, so soll das Ammoniak rein sein (weil es das Eisen vollständig gefällt hat). Wenn sich aber schwarzes Schwefeleisen bildet oder doch wenigstens eine braune Färbung entsteht, so sollen theerige Substanzen vorhanden gewesen sein (welche die vollständige Fällung des Eisens verhindern). Dieses etwas umständliche Verfahren genügt nicht, um über die Natur der Verunreinigungen Aufschluss zu geben. Deshalb bedient sich Vf. lieber der Salpetersäure, welche mit Anilin und Toluidin (die fast immer in Ammoniak, welches aus Theerwasser bereitet ist, enthalten sind) eine rothe Färbung giebt. Man giesst zu diesem Zwecke das Ammoniak, welches man untersuchen will, tropfenweise in eine Probirröhre, welche einige Cubikcentimeter farbloser, mit dem Viertel ihres Volumens Wasser verdünnter Salpetersäure enthält. Ist das Ammoniak theerigen Ursprungs, so tritt alsbald die charakteristische rothe Färbung auf, welche bei grösserem Zusatze von Ammoniak allmälig in Braun übergeht; überdies stösst die sich erhitzende Mischung Dämpfe aus, welche deutlich nach Theer riechen. Die Salzsäure färbt solches Ammoniak ebenfalls roth und Schwefelsäure mehr oder weniger dunkelbraun. Doch ist die Salpetersäure vorzuziehen, weil man selbst bei sehr geringem Gehalte an theeriger Substanz letztere deutlich durch Auftreten einer farbigen Zone an der Berührungsstelle wahrnimmt. — In der angegebenen Weise verunreinigtes Ammoniak kann weder zur vollständigen Fällung der Oxyde noch zur Bereitung gewisser Reagentien, namentlich nicht zur Bereitung des salpeter-molybdäns. Ammoniaks benutzt werden, welches dadurch braun werden würde, während es zur Auffindung der Phosphor- und Arsensäure farblos sein muss. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] 23. 256.)

---

## Ueber die Erzgänge von Langenstriegis bei Frankenberg,

von

Dr. A. Jentzsch.

Nachdem schon seit langer Zeit in jener Gegend Eisenerze bekannt, auch deren Abbau mehrfach versucht worden war, veranlasste die jüngste Gründungsepoche die erneute Aufnahme des Bergbaues. Die bei dem Abteufen einiger Schächte erlangten Resultate sind geeignet, einige allgemeine Verhältnisse der Erzgänge gut zu illustriren, und diese seien hier besprochen.

Das Nebengestein, in welchem die Gänge aufsetzen, ist Glimmerschiefer, der hier in ganz flacher Schichtenlage aus dem Urthonschiefer (Phyllit) emportaucht, das innerste sichtbare Glied eines nur unvollständig aufgebrochenen Schichtendomes bildend, jener normalen Schichtenreihe angehörend, die nach unten zu anderwärts mit dem Freiberger grauen Gneisse endigt. Es ist das jene Formation, die in Sachsen nach Hermann Müller's, Scheerer's und von Cotta's Untersuchungen vorzugsweise reich an edlen Erzgängen ist. Zu unterst liegt hier ein feinschuppiger quarzreicher Glimmerschiefer, mit vereinzelten, aber dann oft über centimetergrossen, stark verzerrten Granatkrystallen. Ebenplattig, und dabei häufig deutlich gestreckt, demnach holzartig aussehend. Darüber liegt mittelkörniger, glimmerreicherer, krummflasriger Glimmerschiefer, Granat so häufig eingesprengt enthaltend, dass dieser als wesentlicher Gemengtheil aufgefasst werden muss. Letzterer bildet meist nur erbsengrosse, aber scharf begrenzte Rhombendodekaëder, um welche sich der Glimmer innig herumschmiegt. Dadurch, wie durch die krumme lentikulare Gestalt der Quarze entsteht die charakteristische Structur des Glimmerschiefers. Die Granaten sind bisweilen, mit Erhaltung ihrer Form, in ein feinschuppiges Aggregat von Chlorit umgewandelt. — Die hangendste Zone dieses Glimmerschiefers enthält als wesent-

lichen Gemengtheil noch Feldspath eingesprengt, meist zu Kaolin zersetzt, und vielfach in den Quarzknauern, die hier als secundäre Bildungen auftreten, regenerirt u. dann frischer erhalten. Obwohl hier eigentlich die charakteristischen Gemengtheile des Gneisses vorliegen, möchte ich doch das Gestein nach Structur und Gesteinsverband als „feldspathführenden Granatglimmerschiefer" bezeichnen. Von sonstigen benachbarten Gesteinen ist nur noch ein Gang eines Gabbro ähnlichen Gesteines zu erwähnen, welches an einer von den Erzgängen nicht weit entfernten Stelle in Serpentin umgewandelt ist.*

Die Erzgänge selbst streichen meist hor. 8—10—12, fallen 60—70—90° nach Nordwest und wechseln in ihrer Mächtigkeit von 0,5 bis zu 4 Mtr. Sie sind ausgefüllt mit Brauneisenstein, der nahe der Oberfläche in gelben Eisenocker verwandelt, in der Tiefe aber frisch und dunkelbraun ist. Nach einer Analyse des Hrn. stud. rer. nat. Mehner enthält derselbe neben Eisen und einer Spur Mangan keine weiteren Schwermetalle. Geringe Mengen Thonerde, Kieselsäure, Alkalien und alkalische Erden dürften mechanisch beigemengten fremden Mineralien angehören. Der Brauneisenstein erscheint dicht, zellig, oft faserig und traubig, am häufigsten stalaktitisch; im letzteren Falle vielfach schwarz pechglänzend als Stilpnosiderit. Wie Orgelpfeifen stehen oft die langwalzenförmigen Gebilde neben einander, einige Zolle von ihrer Basis durch eine aus gleichem Materiale gebildete Querwand abgeschnitten, die als Ausgangspunkt erneuter Tropfenbildung diente, und so ist ein ganzes System von Säulenhallen über einander aufgebaut. Jeder Cylinder ist concentrisch schalig zusammengesetzt; die einzelnen Schalen lassen sich bisweilen abheben und zeigen sich dann auf dem Bruche strahlig, alle Strahlen normal zur Oberfläche stehend und auf die Mittelachse des Cylinders zulaufend. Die äusserste Oberfläche häufig bunt angelaufen. In den Hohlräumen findet sich namentlich Schwerspath bisweilen in recht wohl gebildeten Krystallen. Wer eines der vorgelegten Stücke sah, eine Gruppe langestreckter dünner Cylinder von Stilpnosiderit frei in den Raum herabhängend, umwachsen von wasserklaren, allseitig ausgebildeten Barytkrystallen, dem musste jeder Zweifel daran schwinden, dass hier wirklich in einem leeren Gangraume eisenhaltige Gewässer ihre Tropfsteingebilde abgesetzt und erst in einer späteren Epoche verdünnte Solutionen von Baryt u. leichter löslichen Sulphaten auf einander reagirten. Die betreffenden Barytkrystalle zeigen (wenn Schrauf's Aufstellung acceptirt wird) die Flächen $\infty \breve{P} \infty$. 0P. $\overline{P} \infty$. $^1/_2\overline{P} \infty$. $\infty$ P oder a. c. m. $\lambda$. M. Die Brachydiagonalen der Individuen sind ungefähr, aber nicht genau parallel zu einander und zur Achse der Stalaktiten. Auch in grösseren zelligen Partien findet sich der Baryt und dazwischen vielfach grosse und kleine Bruchstücken des Nebengesteines. Das Alles wird in der Tiefe anders. Der Baryt nimmt überhand, der Eisenstein verschwindet und in 20—25 Mtr. Tiefe tritt an Stelle des letzteren als Gangausfüllung lediglich Baryt mit eingesprengtem Bleiglanze. Es sind zusammenhängende, scheinbar dichte Massen, bestehend aus mehr oder minder parallelen röthlichen, gelblichen, weissen und blaugrauen Lagen, die letzteren fast quarzartig aussehend. Im Dünnschliffe erweisen sich dieselben verschieden. Einzelne sind vollkommen krystallinische Aggregate von nahezu parallel orientirten Individuen mit zahlreichen Flüssigkeitseinschlüssen. Ausserdem sind Körnchen von Bleiglanz zahlreich eingestreut. Andere Lagen sind nur stengellich abgesondert, die Strahlen bündelförmig zu mehreren von gemeinsamen Punkten ausgehend. Einzelne derselben sind rosettenförmig und liegen dann isolirt in den krystallinischen Aggregaten; die Meisten aber sind linear angeordnet u. strahlen nur wenig divergirend nach der-

*Diesen Gabbrogang, welcher schon als solcher, noch mehr aber durch seine Beziehungen zum Serpentin merkwürdig ist, mikroskopisch zu untersuchen, hat Hr. Dr. E. Dathe freundlichst zugesagt.

selben Hauptrichtung. Diese Structur zeigt sehr deutlich die allmälige zonenweise Ausfüllung auch dieses compakt scheinenden Schwerspathganges von den Salbändern her.

Der eingesprengte Bleiglanz ist silberhaltig und bildet durchweg sphäroidale bis über zollgrosse Knollen. Diese Gestalt kann keine ursprüngliche sein. Die drei Blätterdurchgänge der durchweg krystallinischen Masse bilden selbstverständlich die verschiedensten Winkel mit der Oberfläche. Da man eine Abrollung in dem Erzgange wohl kaum annehmen kann, so ist also nur Schmelzung oder chemische Auflösung denkbar. Dies letztere ist wohl am wahrscheinlichsten. Jedenfalls aber bildet das Vorkommniss ein Analogon jener vielerwähnten „geflossenen Krystalle", nur dass hier jede Spur ebenflächiger Begrenzung verschwunden und gewissermaassen ein „Verwitterungsellipsoid" gebildet ist.

Auch nachdem die Bleiglanzknollen von Schwerspath umhüllt waren, wirkten zersetzende Lösungen darauf ein. Insbesondere bildete sich Weissbleierz, welches nur selten ganz fehlt, meist eine dünne Haut an der Grenzfläche bildet, bisweilen aber auch die Hälfte des Knollens ausmacht; im letzteren Falle ist die Grenze gegen den frischen Galenit scharf aber unregelmässig eingebuchtet. Da aus 1 Raumtheil Bleiglanz 1,5 Raumtheil Bleierde entsteht, so muss ein Theil der letzteren fortgeführt und in den oberen Partien des Erzganges wieder abgesetzt worden sein. In der That finden sich in den Hohlräumen schöne Krystalle von Cerussit und Anglesit, erstere in den bekannten Zwillingen nach ∞ P. In ebensolchen Hohlräumen finden sich auch mässig grosse, aber wohl ausgebildete Krystalle von Baryt, an denen die Formen $\infty \breve{P} \infty$. $2\breve{P}\infty$. $\bar{P}\infty$. $0P$. $\breve{P}\infty$. $P$ oder a. d. M. b. z. und als schmale Kantenabstumpfung $m\ \bar{P}\frac{m}{m-1}$ beobachtet wurden.

Auch die Phosphorsäure fehlt nicht und veranlasst nicht nur grüne Ueberzüge auf den Bleiglanzknollen, sondern auch recht stattliche Drusen von Pyromorphit. Es sind bis 2 Mmtr. dicke Nadeln von gras- bis olivengrüner Farbe in der gewöhnlichen Form. ∞ P. 0P, meist nach dem Ende zu etwas verjüngt und dadurch fassförmig: einzeln oder zu faserigen Aggregaten vereinigt. Bisweilen ist die Fortführung des Bleies über das vom Raummangel gebotene Maass hinausgegangen; es haben sich leere Räume gebildet, die den Cerussiten und Pyromorphiten Platz zur Krystallisation gewährten, und hier und da ist der ganze Bleiglanzknollen verschwunden und seine ehemalige Form wird nur noch durch die Aussenwand einer im Schwerspathe sitzenden Pyromorphitdruse angedeutet. Ausser Bleiglanz finden sich noch kleine körnige Partien von Kupferkies eingesprengt, sowohl im Schwerspath als im Bleiglanze. Derselbe hat natürlich ebenfalls Zersetzungsproducte, insbesondere Malachit geliefert.

Aus dem Gesagten dürfte hervorgehen, dass wir in der geschilderten engen Verknüpfung zweier ziemlich einfach gebauter aber grundverschiedener Gang-Formationen ein neues Beispiel des eisernen Hutes vor uns haben. Die häufig beliebte Deutung desselben als Zersetzungsproduct der tiefer liegenden edleren Formation dürfte hier nicht stichhaltig sein. Sind auch die Baryt-, Blei- und Kupfermineralien desselben dem älteren Barytgange entnommen, so zeugt doch die Ausbildungsweise der Brauneisensteinstalaktiten für eine unabhängige Bildung.

Noch sei eines nicht uninteressanten Vorkommens Erwähnung gethan. Bekanntlich sind Aluminium und alkalische Erden Seltenheiten auf den Erzgängen. Ersteres seiner zu schweren, letztere ihrer zu leichten Löslichkeit wegen. Trotzdem findet sich in den Hohlräumen der Eisenerze — insbesondere auf der Grube „Friedrich" — Kaolin. Obwohl dieses Mineral schon mehrfach auf Erzgängen beobachtet wurde, dürfte doch hier die Gelegenheit sein, zu erörtern, wie es, der obigen Regel spottend, hierher kam. Wenn man nur die dünn damit überzogenen Wände der

zelligen Eisenerze in Betracht zieht, so erhält man den Eindruck eines ursprünglichen Präcipitates. Unter dem Mikroskope sieht man keine zwischengemengten Quarzkörner oder sonstige unzersetzbare Mineralien als Reste des Urgesteines. Vielmehr scheinen alle die einzelnen Körnchen gleichartig, und zwar Kaolin zu sein. Seit Knop und Safarik scheint man anzunehmen, dass die meisten Kaoline aus Blättchen von hexagonalem Umrisse bestehen, wie sich das z. B. an dem „Steinmark" vom Schneckensteine so schön beobachten lässt. Das vorliegende Kaolin enthält nichts derartiges, sondern besteht aus merkwürdig radialfaserigen Kreissegmenten, vollständig gleich den von Ehrenberg in Pogg. Ann. 1836. 39. Taf. 1. Fig. 1 aus der Porcellanerde von Aue abgebildeten. Dieselben zeigen zwischen den Nicols schwache Farbenerscheinungen, was indess wohl blos auf Aggregatpolarisation zurückzuführen ist. Trotzdem liegen hier entschieden Anfänge zur Krystallisation vor, die darauf hinweisen, dass die Thonerde trotz ihrer Schwerlöslichkeit beweglich gemacht worden war.

Die vollkommenste Krystallform gewinnt die Porcellanerde bekanntlich im Nakrit, welchen der Vortr. an 4 Punkten der Umgegend auffand: In dem mitten durch Oederan laufenden Porphyrgange, westlich dieser Stadt; in den ganz ähnlichen Porphyrgängen von Metzdorf u. Grünberg; in dem ebenfalls mit Porphyr verbundenen Quarzbrockengesteine vom Kunnerstein bei Augustusburg; und am verfallenen Kalkofen von Breitenau bei Oederan in einem jener Gesteine, welche man Mangels besserer Kenntniss als Felsit zu bezeichnen pflegt. Ueberall hier bildet der Nakrit in Hohlräumen dünne, auf der Kante stehende, fächerförmig gruppirte Blättchen, die scharfeckige, nahezu hexagonale Umrisse sowohl in den Umgrenzungslinien als in den Blätterdurchgängen zeigen, bei äusserst schwacher Polarisation — ein deutlicher Beweis, dass Kaolinsubstanz wirklich aus Flüssigkeiten heraus krystallisiren kann, nur dass die Lösung der Thonerde nie an irgend mächtigen aluminiumfreien Gesteinen vorbeiwandert. Auch in dem besprochenen Erzgange ist es so. Denn unweit der kleinen Kaolinanflüge finden sich kopfgrosse Kaolinnester mit grossen eingeschlossenen Quarzen, deutlich zersetzte Feldspathgesteine.

So wäre auch hier, an einem scheinbar widersprechenden Falle das von J. Roth (über den Serpentin, Abhandl. d. Berliner Akad. 1869) entwickelte Gesetz von der Unbeweglichkeit der Thonerde bewahrheitet. Die unmittelbare Nähe primärer Thonerdemineralien ist nothwendig nicht allein für den Absatz von Kaolin, sondern ebenso für Bildung der Zeolithe wie der Feldspathe. Von letzteren ist z. B. das so vielfach discutirte Vorkommen von Breithaupt's Paradoxit (specifisch leichtem Orthoklas in der Adularform) auf Kohlensandstein bei Euba und Flöha wesentlich weiter verbreitet als die bisherigen Untersuchungen vermuthen liessen, und ebenso finden sich aufgewachsene Krystalle von Orthoklas und Plagioklas im Gebiete der Section Schellenberg noch gar vielfach: Auf Porphyr, Schiefer, rothem Gneiss, Quarzschiefer und Glimmertrapp, immer aber auf Thonerde führendem und meist direct Feldspath haltendem Gesteine. Die Thonerde ist also in der That fast unbeweglich! (Vortrag gehalten in d. naturforschenden Gesellsch. z. Leipzig.)

# Kleine Mittheilungen.

**Ueber Melassenbildung**, von E. Fr. Anthon. (Schluss.) Wenn man dagegen eine warm bereitete Lösung von 110 Thln. Zucker u. 38 bis 40 Thln. ganz trockenem Chlorcalcium in 50 Thln. Wasser stehen und erkalten lässt, so nimmt diese Lösung sehr bald eine dicke, melassenähnliche Beschaffenheit an; es scheidet sich selbst nach jahrelangem Stehen aus derselben nicht die geringste Menge Zucker aus. Diese Lösung erscheint überhaupt so melassenähnlich, dass Jedermann dieselbe für Melasse halten würde, wenn man sie mit ein wenig Caramel braun färben wollte. Es würde denn auch Niemandem gelingen, aus derselben den Zucker fabrikmässig wieder zu gewinnen, trotzdem neben dem Zucker nur ein Stoff vorhanden ist, der von manchen Chemikern als entschieden nicht melassenbildend, von anderen sogar als die Zuckergewinnung unterstützend angesehen wird.

Zwischen diesen beiden Grenzen u. Gegensätzen im Verhalten des Chlorcalciums zum Zucker, nämlich zwischen der Beförderung u. der gänzlichen Verhinderung der Krystallisation des Zuckers, muss selbstverständlich das Chlorcalcium, bei einer bestimmten Menge desselben, sich dem Zucker gegenüber auch vollständig indifferent verhalten.

Damit ist nun dargethan, dass ein und derselbe Stoff melassenbildend, dann indifferent u. endlich auch der Melassenbildung entgegenwirkend, d. h. die Zuckerausscheidung begünstigend sein kann. Eine Gruppirung der Nichtzuckerbestandtheile nach diesem Verhalten ist demnach durchaus unzulässig, indem ja dann z. B. das Chlorcalcium allen drei Gruppen eingereiht werden müsste.

Dass das Chlorcalcium — obgleich ein krystallisirbares Salz — dennoch unter den bemerkten Verhältnissen nicht blos überhaupt melassenbildend, sondern dieses sogar in noch höherem Grade sein kann als manche andere fremde Stoffe, beweist die Thatsache, dass schon 38 Thle. desselben 110 Thle. Zucker (also schon bei einem Zuckerquotienten von circa 74) in Melasse umwandeln, während in der normalen Melasse 38 Thle. Nichtzucker nur 63 bis 64 Thle. Zucker am Krystallisiren verhindern (somit bei einem Quotienten von 62,25).

Dass diese melassenbildende Eigenschaft des Chlorcalciums nicht auf einem chemischen, sondern nur physikalischen Grunde beruht, bedarf wohl keines weiteren Beweises. Es tritt dieselbe unverkennbar erst dann hervor, wenn die Menge des Chlorcalciums so gross ist, dass dadurch die Zuckerlösung zäh u. schwer oder gar unbeweglich wird. Bei Gegenwart von weniger Chlorcalcium wird dieses deshalb nicht verhindert, seine die Löslichkeit des Zuckers herabmindernde Kraft zur Geltung zu bringen, weil die Lösung genügend dünnflüssig ist, um krystallisiren zu können.

Nach dem Mitgetheilten wirken die Salze entschieden mit als Melassenbildner wie jeder andere neben dem Zucker in Lösung vorhandene Stoff. Das oben angeführte Beispiel mit dem Salpeter widerlegt diese Angabe nicht, indem in der Zuckerfabrication Lösungen ausgeschlossen bleiben, welche neben Zucker blos ein krystallisirbares Salz enthalten. In der Melasse trägt jeder fremde Stoff, wenn auch in ungleichem Grade, offenbar zum Dick- und Zähwerden bei, vermehrt so die Menge der werdenden Melasse, vergrössert also den Zuckerverlust. Diese Wirkung wird aber gewiss nur in sehr seltenen Fällen — wenn überhaupt solche nachzuweisen sind — eine chemische sein und auf der Bildung von unkrystallisirbaren oder überhaupt von chemischen Verbindungen zwischen Zucker u. anderen Stoffen beruhen, sondern auf der blossen Gegenwart der letzteren und zwar in deren Gesammtheit, wie es auch bei den Mutterlaugen in den chemischen Fabriken der Fall ist. Die Melasse ist die „Mutterlauge" der Zuckerfabriken. Für das Nichtvorhandensein von chemischen Verbindungen zwischen Zucker oder anderen Stoffen — oder doch deren blos untergeordnetes Auftreten — spricht nicht nur die normale Beschaffenheit der Melasse (50 Zucker, 30 Nichtzucker und 20 Wasser), in welcher der Zucker dem Wasser gegenüber, also nicht in grossem Ueberschusse vorhanden ist, sondern auch die vom Vf. constatirte Thatsache, dass der in der Melasse im Ueberschusse gelöste Zucker zum Auskrystallisiren gebracht wird, wenn man derselben ihre Zähflüssigkeit nimmt.* Dieser Ueberschuss von Zucker ist demnach in freiem Zustande und nicht als chemische Verbindung in der Melasse vorhanden. (Pol. J. 212. 414.)

**Zur Untersuchung der Butter auf Talggehalt**, von H. Hager u. Kunstmann. K. erhielt Butter zur Untersuchung, welche verdächtig war, mit Talg verfälscht zu sein. Auf eine Frage an Hager ertheilte ihm dieser den Rath, aus reiner geschmolzener und sedimentirter Butter, aus mit Talg, Schweinefett versetzter Butter, sowie aus der zu untersuchenden Butter, natürlich stets von Salz und Caseïnstoffen befreit, kleine Lichtkerzen zu machen, und behufs Verstärkung der Consistenz jeder Fettmasse ein kleines bestimmtes Quantum reinen Bienenwachses zuzusetzen, diese Lichter anzuzünden, nach 1—2 Minuten auszublasen und den aus dem Dochte aufsteigenden Dampf durch den Geruch zu controliren. Da K. nicht genügendes Material hatte, um Kerzen herstellen zu können, verfuhr er in folgender Weise. Zunächst machte er sich aus Drahtstücken Dochthalter.

---

* Ueber die hier gegebene Erklärung des Wesens der Melassebildung, welche zuerst von Dr. Scheibler in der Zeitschrift d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie d. deutsch. Reichs, Jahrg. 1868. S. 399 aufgestellt wurde, sehe man auch dessen Bemerkungen in genanntem Journale, Jahrg. 1873. S. 299.

brachte in dieselben ca. 3 Mmtr. breite Dochtstückchen, welche er in kleine ca. 2,0 Grm. haltende Gläschen setzte, worin die betreffenden Butterfette erwärmt worden waren. Die nach dem Auslöschen der Flammen aufsteigenden Dämpfe gaben ein überraschendes Resultat. Sofort war zu erkennen, welches eine reine Butter und welches eine verfälschte war. Er machte nun Versuche, durch Zusammenschmelzen von reinem Butterfett sowohl mit Rindertalg, als auch mit Hammeltalg und Schweinefett. Die Resultate waren ganz dieselben. Jedoch riecht der Dampf aus der Mischung mit Schweinefett weniger intensiv. Der Docht darf nicht zu stark sein, damit er nicht kohlt und glimmt. (Pharm. C.-H. 16. 67.)

---

## Technische Notizen.

**Reibfläche für die sogenannten schwedischen Zündhölzer.** Dieselbe besteht aus einem Anstriche, den man bereitet durch Zusammenmischen von 9 Thln. amorphem Phosphor, 7 Thln. fein gesiebtem Schwefelkies, 3 Thln. Glaspulver, 1 Thl. Leim oder Gummi und dem erforderlichen Wasser. (Pol. Notizbl. 30. 110.)

**Eine Oellampe statt der Magnesiumlampe für photographische Zwecke,** von VAN TENAC. Vf. demonstrirte in einer der letzteren Sitzungen der Pariser photographischen Gesellschaft eine mit Oel gespeiste Moderateurlampe, deren Brenner so eingerichtet ist, dass der Flamme ein Sauerstoffstrom unmittelbar an der Innenseite zugeführt wird. Das hierdurch erzeugte Licht erweist sich vollkommen stabil und ist so intensiv, dass die Leuchtgasflamme dagegen gelb erscheint. Wenngleich das Licht dieser Lampe eine geringere Activität zeigt als das durch brennendes Magnesium erzeugte, so sind grosse Gleichförmigkeit, Billigkeit und leichte Anwendung grosse Vortheile, welche viele Photographen veranlassen dürften, sowohl für Projectionsapparate als auch für Reproductionen, welche nicht besonders rasch hergestellt werden sollen, die eben angegebene Beleuchtungsvorrichtung anzuwenden. (Photogr. Correspond. 1875. 18.)

**Entfuselungs- und Klärungspulver für alle Arten von Liqueuren,** von FR. PLATTNER. Dem Vf. wurde auf nachstehendes Verfahren ein Patent in Bayern verliehen. Nachdem die Digestion mit den zu jedwedem Liqueure, als Früchten-Liqueur, Magen-Persiko, Aqua vitae etc. gehörigen Ingredienzen und gewöhnlicher Kartoffelbranntwein fertig und mit einem hinlänglichen Quantum von sogen. Farinzucker versüsst ist, wird die abgeseihete Flüssigkeit, je auf 8 Liter, mit 2 Loth reiner Stärke, 1 Loth präparirtem Eiweiss in feinster Pulverform u. 1 Loth Milchzucker vermengt, die ganze Masse der Flüssigkeit mehrere Male stark geschüttelt und hierauf 24 Stunden in einem Glase oder anderen Gefässe ruhig stehen gelassen. Nach dieser Zeit klärt sich der so bereitete Liqueur auf's Schönste, bedarf keines Filtrirens mehr, erhält einen eigenthümlichen Glanz und zeigt sich frei von jeder Spur von Fuselöl, so dass der auf diese Art bereitete Liqueur an Feinheit und Wohlgeschmack die aus Frankreich und Holland eingeführten, durch Destillation bereiteten Liqueure weit übertreffen soll. (Pol. J. 215. 283.)

**Schwedische Zündhölzchen-Fabrication,** von W. F. GINTL. Schweden, dessen Zündhölzchen-Fabrication, unterstützt durch die billige Arbeitskraft u. den Ueberfluss an vorzüglichem Holze (Espe), in den letzten fünf Jahren einen enormen Aufschwung genommen hat und das namentlich durch seine billige Wasserverfrachtung den continentalen Fabriken eine schwer zu bekämpfende Concurrenz auf überseeischen Märkten macht, hat nicht versäumt, die Grossartigkeit dieser seiner Industrie auf der Wiener Weltausstellung 1873 in würdiger Weise zur Anschauung zu bringen. Von den 24 Zündhölzchen-Fabriken (i. J. 1867 bestanden deren blos 10), welche in Schweden im Betriebe sind, haben nicht weniger als 16 sich an der Ausstellung betheiligt. Die älteste und bedeutendste derselben ist die i. J. 1845 gegründete Fabrik (Actiengesellschaft) zu Jönköping, die allein so viele Arbeiter beschäftigt als alle übrigen Fabriken Schwedens zusammengenommen. Ihre Production betrug i. J. 1872: 128039754 Stück verschiedener Feuerzeuge im Werthe von 1857249 Rixdaler (à 115 Markpfennig), von denen der bei weitem grösste Theil Sicherheits-Feuerzeuge (BÖTTGER's System) waren, — ein Artikel, um dessen Verbreitung die Fabrik in Jönköping neben jener von KÖRNER u. Co. in Götaburg, die nach JOHN BAGGE's Patent auch giftfreie Zündhölzchen erzeugt, welche keiner phosphorhaltigen Frictionsmasse an der Reibfläche bedürfen, das grösste Verdienst hat.

Eine der ältesten Fabriken Schwedens ist auch jene von J. F. LINDAHL in Kalmar, welche i. J. 1857 gegründet wurde. Sie brachte, abweichend von der gewöhnlichen Manier, Sicherheitszündhölzchen mit bunten Köpfen zur Ausstellung, die ganz gut zu nennen waren und sich durch nette, wenn auch einfache Enveloppes auszeichneten. Diese Fabrik producirte i. J. 1872: 7 Millionen Schachteln Zündhölzchen im Werthe von 130000 Rixdaler und exportirte fast das gesammte Erzeugniss.

Weiter haben sich von bedeutenderen Fabriken an der Ausstellung betheiligt: die i. J. 1868 gegründete Fabrik der Actiengesellschaft „Vulcan" zu Tidaholm, welche auf eine Jahresproduction

von 30 bis 40 Millionen Stück Schachteln berechnet, im verflossenen Jahre bereits einen Umsatz im Werthe von 350000 Rixdaler aufzuweisen hatte, und deren Product — Sicherheits-Zündhölzchen mit braunen u. rothen Köpfchen — an Güte von dem anderer Fabriken nicht abweicht; dann die Actiengesellschaft der Zündhölzchen-Fabrik zu Motala, welche seit dem Jahre 1871 im Betriebe ist u. ihr Product im Werthe von 130000 Rixdaler fast ausschliesslich in England und Deutschland absetzt. Diese Fabrik hatte auch parfümirte Zündhölzchen mit farbigen und lackirten Köpfchen ausgestellt, welche sie „patentirte Aluminium-Sicherheits-Zündhölzchen" nennt, ohne dass indess die Berechtigung dieses Namens einzusehen wäre.

Bemerkenswerth war auch die Ausstellung der Actiengesellschaft der Zündhölzchen-Fabrik zu Norrköpping, welche neben Sicherheits-Zündhölzchen gewöhnlicher Art auch solche fabricirt, deren Holz nach dem Vorschlage Howse's imprägnirt und also nicht glimmend ist, ohne an Endzündlichkeit etwas eingebüsst zu haben (auch die Fabrik von E. Holmberg in Södertolje erzeugt solche Hölzchen) und liefert diese Hölzchen nur 2 Rixdaler per 1000 Stück Schachteln theurer als gewöhnliche Sicherheitshölzchen. Diese erst 1870 gegründete Fabrik hat i. J. 1871 bereits nahe an 7 Mill. Stück Schachteln an Sicherheits-Zündhölzchen geliefert, welche zum grossen Theile auf den centraleuropäischen Märkten abgesetzt, zum Theile aber auch nach Amerika und Australien, dann nach Asien exportirt wurden.

Gewöhnliche Sicherheits-Zündhölzchen schwedischer Art haben ferner die Zündhölzchen-Fabrik zu Westerwiek, dann jene der Actiengesellschaft zu Istad, beide i. J. 1871 gegründet, sowie die Actiengesellschaft der neuen Zündhölzchen-Fabrik zu Stockholm etc. ausgestellt, während die i. J. 1872 gegründete Gesellschaft der Zündhölzchen-Fabrik zu Lidköping, welche sowie die oben genannten eine Jahresproduction im Werthe von 130000 bis 150000 Rixdaler ausweist, neben Sicherheits-Zündhölzchen mit und ohne Schwefel ausgestellt hatte.

Fast sämmtliche Fabriken Schwedens arbeiten vornehmlich für den Export u. nur etwa $^1/_6$ der gesammten Production wird im Lande selbst consumirt. Alle von der Civilisation berührten Länder der Welt bilden Absatzgebiete für das schwedische Product und überall ist die Concurrenz der schwedischen Zündhölzchen-Industrie eine sehr fühlbare geworden. Wie schwer übrigens gegen diese aufzukommen ist, wird jeder mit centraleuropäischen Verhältnissen einigermaassen Vertraute einsehen, wenn er hört, dass z. B. die Fabrik zu Jönköping, welche i. J. 1872 1350 Personen beschäftigte, in demselben Jahre nur 360514 Rixdaler an Arbeitslöhnen zu zahlen hatte, so dass sich der Arbeitslohn pro Tag und Kopf auf weniger als 1 Mark beläuft, was bei dem Umstande, als nur 12 p. c. der gesammten Arbeiterzahl Kinder unter 18 Jahren waren, ein sehr mässiger Arbeitslohn genannt werden muss.

Den Gesammtexport Schwedens betreffend, so betrug die i. J. 1872 ausgeführte Menge von Zündhölzchen-Fabricaten 12119202 Pfund schwedisch (5154775 Kilogrm.) Gewicht. — Bemerkenswerth ist es, dass Schweden fast sämmtliche für die Zündhölzchen-Fabrication erforderlichen Chemikalien vom Auslande (England) beziehen muss.

Norwegen, welches dem Beispiele des Schwesterlandes folgend, wenn auch unter weniger günstigen Verhältnissen arbeitend, sich gleichfalls die Fabrication von Sicherheits-Zündhölzchen für den Export zur Aufgabe zu machen scheint, zählt gegenwärtig 8 Zündhölzchen-Fabriken mit im Ganzen 436 Arbeitern und hat bereits i. J. 1872 340000 Pfund Zündhölzchen exportirt. (Pol. J. **215**. 183.)

**Verfälschung des Pfefferminzöles mit Ricinusöl und Weingeist,** von E. B. Schutteworth. Das amerikanische Pfefferminzöl wird seit einiger Zeit in bisher unerhörter Weise mit Ricinusöl und Weingeist verfälscht. Vf. berichtet darüber folgendes: Ein Grosshandlungshaus, welches eine Quantität Pfefferminzöl gekauft hatte, schloss aus einer damit angestellten Probe — Befeuchtung von Papier mit demselben und Erwärmen des Papieres, wobei ein Fettfleck hinterblieb — dass es fettes Oel enthalten müsse, sistirte daher den Weiterverschleiss und schickte dem Vf. das Oel (etwa 55 Pfd.), um es einer Rectification (mit Wasser) zu unterwerfen. Vf. bekam 18 Pfd. öliges Destillat, welches sich als untadelhaftes Pfefferminzöl erwies. Der Rückstand wog 21 Pfd. und war Ricinusöl. Die Summe beider von 55 abgezogen, blieben 16 Pfd., welche aus Weingeist bestanden, der natürlich mit in das wässerige Destillat übergegangen war. Das Falsificat enthielt also in 100:

32,72 Pfefferminzöl,
38,18 Ricinusöl,
29,10 Weingeist.

Eine eigens in diesem Mengenverhältnisse bereitete Mischung unterschied sich im äusseren Ansehen, Geruch und Geschmack nicht merklich vom reinen Oele; ihr spec. Gew. war nur unbedeutend niedriger, nämlich 0,894 bei 15°C.; auch verhielt sie sich gegen Jod wie das reine Oel, und in Weingeist von 0,833 spec. Gewicht löste sie sich vollkommen auf. (Pharm. C.-H. **16**. 114.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

June 10

№ 19. **Chemisches** 12. Mai 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Stabilität der Salze der fetten Säuren bei Gegenwart von Wasser u. reciproke Verdrängung dieser Säuren, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**O. Hesse,** Ueber das *Verhalten der Lösungen einiger Substanzen zu polarisirtem Lichte.* Schluss. Morphin, Codeïn, Narcotin, Hydrocotarin, Mekonin, Pseudomorphin, Thebain, Papaverin, Narceïn, Cryptopin, Laudanin, Laudanosin, Chininhydrat, Chininanhydrid, Chininchlorhydrat, Chininmonosulphat, einfach-schwefels. Chinin, zweifach-schwefels. Chinin, oxals. Chinin, Cinchonidin, Cinchonidinchlorhydrat, Cinchonidinmonosulphat, einfach-schwefels. Cinchonidin, oxals. Cinchonidin, Conchinin, Conchininchlorhydrat, Conchinindichlorhydrat, Conchininmonosulphat, einfach-saures Conchininsulphat, oxals. Conchinin, Cinchonin, Cinchoninchlorhydrat, Cinchoninmonosulphat, oxals. Cinchonin, Cinchotenin. (Ann. Chem. Pharm. **176.** 189.)

**A. Kunkel,** Ueber die *Abhängigkeit der Farbenempfindung von der Zeit.* Der Verlauf einer Erregung, die ein auf die Netzhaut ausgeübter Lichtreiz hervorbringt, setzt sich zusammen aus: Anklingen, Maximum, Abfallen durch Ermüdung, und kann durch eine Curve dargestellt werden, welche steil ansteigt und allmälig abfällt. Vf. bestimmte die Zeit, welche verschiedene Theile des Spectrum brauchen, um eine bestimmte Netzhautpartie in das Maximum von Erregung zu versetzen. Zahlreiche Versuche ergaben: die verschiedenen Theile des Spectrum brauchen verschiedene Zeit, um das Maximum der Erregung hervorzubringen, und zwar ist diese Zeit für Roth unter allen Umständen die kürzeste, dann folgt Blau und Grün, von denen bei gleicher (subjectiver) Helligkeit Blau den Vorrang hat. Für die gleiche Farbe gilt der Satz, dass die grössere Helligkeit in kürzerer Zeit das ihr zukommende Maximum von Erregung hervorbringt als die kleinere (für weisses Licht bereits von EXNER erwiesen). Mit der Helligkeit ändert sich auch Farbenton und Sättigung. Bei sehr kurzer Dauer der Einwirkung homogenen Lichtes auf das Auge ändert sich ebenfalls der Farbenton und zwar in der Weise, dass das ganze Spectrum jetzt nur noch in zwei Theile getrennt erscheint, deren einer den Eindruck Roth, der andere den von Blau macht. (Med. C.-Bl. 1875. 279.)

**J. Puluj,** Ueber einen Schulapparat zur *Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes.* Der Apparat ist von sehr einfacher Construction und besteht im Wesentlichen aus einem calorimetrischen und einem dynamometrischen Theile, welche mit einer Schwungmaschine, wie sie in einem jeden physikalischen Cabinete vorkommt, passend verbunden werden. Den calorimetrischen Theil des Apparates bilden zwei in einander passende abgedrehte Hohlkegel aus Gusseisen, von denen der innere nicht ganz bis an den Boden des äusseren reicht und aus demselben etwas herausschaut. Der äussere Kegel kann in der verticalen Spule der Schwungmaschine coaxial festgeklemmt werden. Der innere Kegel enthält Quecksilber. Wird die Schwingungsmaschine in Bewegung gesetzt und der innere Kegel festgehalten, so wird durch Reibung der Mantelflächen Wärme erzeugt. Zur Messung der in Wärme umgesetzten Arbeit dient eine Vorrichtung, welche eine umgekehrte Anwendung des Prony'schen Zaumes ist. An den Holzdeckel des inneren Kegels ist ein

leichter Holzbalken horizontal angeschraubt. Durch den Balken und Deckel geht eine Bohrung und dient zur Aufnahme des Thermometers. In einiger Entfernung vom Balken befindet sich in gleicher Höhe mit demselben eine fixe Rolle, über welche ein Faden, an dem eine Schale hängt, geschlungen und an dem Ende eines Balkenarmes befestigt ist. Der zweite Balkenarm dient als Gegengewicht. Wird die Schwungmaschine in Bewegung gesetzt, so reibt die Mantelfläche des äusseren Kegels an der des inneren und sucht den mit dem letzteren fest verbundenen Balken im Sinne der Bewegung zu drehen. Bei einer gewissen Belastung wird der horizontale Theil des Fadens mit der Axe des Balkens einen rechten Winkel einschliessen. Aus der Länge des Balkenarmes, Grösse der Belastung und Anzahl der Umdrehungen lässt sich die in die Wärme umgesetzte Arbeit und aus dem Wasserwerthe des Calorimeters und der Temperaturzunahme auch die erzeugte Wärmemenge berechnen.

Die Mittheilung enthält auch die Entwickelung der Theorie des Apparates mit Berücksichtigung der vom Calorimeter ausgestrahlten Wärme, und schliesslich die numerische Berechnung der Werthe des mechanischen Wärmeäquivalentes aus 28 Versuchen. Der Mittelwerth jener Zahlen 425,2 mit dem mittleren Fehler $\pm$ 5,4 ist in bester Uebereinstimmung mit dem Joule'schen Resultate 424,9, und ist nicht nur als eine neue Bestätigung desselben, sondern auch als Maass der Genauigkeit zu betrachten, mit welcher die Versuche mit Hülfe dieses einfachen Apparates ausgeführt werden können. Die Versuche nehmen auch sehr wenig Zeit in Anspruch. Der eigentliche Versuch dauert 30—60 Sec., weshalb auch der Apparat für *Vorlesungsversuche* empfehlenswerth sein dürfte. (Wien. Anz. 1875. 85.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**Fleitmann**, Ueber *Filtration*. Vf. hat schon vor 18 Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass, entgegen der gewöhnlichen Annahme, unter sonst gleichen Umständen ein dickes Filter rascher filtrirt als ein dünnes. Dies hat er seit jener Zeit immer wieder von Neuem bestätigt gefunden. Daher ist es vortheilhaft, von dünnerem Papiere doppelte Filter anzuwenden. Die Erklärung der Anfangs überraschenden Thatsache findet sich bei näherer Betrachtung des Vorganges leicht. Die filtrirte Flüssigkeit hat sich offenbar in dem Lumen des Filters, resp. in dem Querschnitte desselben längs den Wänden des Trichters fortzubewegen, um zum Ausflussrohre zu gelangen, und findet einen starken Widerstand, wenn das Filter dünn, resp. wenn der Querschnitt des ringförmigen Filtercanales zu eng wird. Je dicker das Filter ist, desto weiter ist gewissermaassen der Canal, in welchem sich die filtrirte Flüssigkeit voran nach dem Fusse des Trichters bewegt. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 77.)

## 3. Anorganische Chemie.

**C. Stöckmann**, Ueber die *Zusammensetzung von Generatorgasen*. Mittels einer verbesserten Methode zur Analyse der Generatorgase hat Vf. zwei Proben von solchen untersucht: I. zeigt die Zusammensetzung der Gase, mit denen die Schweissöfen geheizt werden, der Gang im Generator war ein heisser, so dass sich aus dem Kühlrohre kein flüssiger Theer absetzte und sich abziehen liess; II. zeigt die Zusammensetzung der Gase, mit denen die Martinöfen geheizt werden; der Gang im Generator war ein kalter u. im Kühlrohre setzten sich ziemlich bedeutende Mengen flüssigen Theeres ab, die durch ein Rohr abgezogen wurden.

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohlenoxyd | 21,73 p. c. | 16,56 p. c. |
| Schwere Kohlenwasserstoffe | 2,95 | 1,32 |
| Oelbildendes Gas | 0,58 | 1,29 |
| Wasserstoff | 0,47 | 0,27 |
| Kohlensäure | 7,41 | 12,14 |
| Stickstoff | 66,86 | 68,42 |

(Ztschr. anal. Chem. **14**. 54.)

**P. Wagner**, Ueber den *Stickstoffgehalt des käuflichen Kalis, Natrons u. Natronkalkes*. Nachdem schon Kreusler u. A. mehrmals auf diesen Uebelstand aufmerksam gemacht haben, welcher bei Verwendung der genannten Materialien zu analytischen Zwecken sehr störend wirken kann, hat Vf., nachdem er abermals erhebliche Mengen Stickstoff in jenen Präparaten beobachtet, den Stickstoffgehalt derselben bestimmt und im Natronkalke bis zu 3,9 Mgrm., im Aetzkali bis zu 372,2 Mgrm. und im Aetznatron bis zu 28,4 Mgrm. in 100 Grm. Substanz gefunden. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 86.)

**H. von der Planitz**, Ueber die Einwirkung von *Schwefelsäure und Salzsäure auf Blei- und Antimonlegirungen*. Ueber die Wirkung der Salzsäure ist bereits früher (C.-Bl. 1875 50) berichtet. Was die Einwirkung der Schwefelsäure betrifft, so zeigte sich, dass bei ge-

wöhnlicher Temperatur in einer 50° B. starken, chemisch reinen Schwefelsäure reines Blei, sowie sämmtliche Legirungen (von 0,5, 1, 2, 5, 10, 20 p. c. Antimongehalt) mit Ausnahme der 10procent. an Gewicht verloren. Der Gewichtsverlust dieser letzteren war selbst nach vierwöchentlicher Einwirkung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur gleich Null, sowohl bei den Versuchen mit, wie ohne directe Berührung der Platten mit Luft. Das bei den Versuchen sich entwickelnde Gas war schweflige Säure. Schwefelwasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Bei Einwirkung der Wärme waren die Resultate völlig verschieden. Die Legirungen wurden zwei Wochen lang in der 50°B. starken Säure einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit war der Gewichtsverlust der Platten mit 10 p. c. Antimon der grösste; er war kleiner im Verhältnisse, in welchem der Gehalt an Antimon abnahm, während andererseits auch die Platten mit höherem Antimongehalte einen geringeren Gewichtsverlust zeigten, als die 10proc. Legirungen. (Pol. J. 215. 442.)

**R. Böttger**, Ueber die *Farbenveränderung des auf nassem Wege bereiteten Zinnobers* durch directes Sonnenlicht und das Verhalten des *Zinnobers zu einer ammoniakalischen Silbernitratlösung*. Die von Heumann (C.-Bl. 1874. 418) beobachtete Farbenveränderung des Zinnobers durch das Licht wird als *Vorlesungsversuch* folgendermaassen ausgeführt. Man stellt zwei Glascylinder so ineinander, dass nur ein enger ringförmiger Raum zwischen ihnen bleibt und füllt diesen mit Zinnober, welcher durch Digestion von metallischem Quecksilber mit Fünffach-Schwefelammonium frisch bereitet, im Dunkeln ausgewaschen u. noch feucht ist, giesst dann conc. Ammoniakflüssigkeit zu, klebt schliesslich auf die äussere Fläche des weiteren Cylinders schwarze Papierstreifen und stellt das Ganze einige Minuten in's Sonnenlicht oder in einen mittels eines Spiegels in den Vorlesungssaal reflectirten Sonnenstrahl; man findet dann nach dem Entfernen der schwarzen Papierstreifen die bedeckt gewesenen Stellen noch schön roth, während die vom Lichte getroffenen Theile des Zinnobers eine braune Farbe angenommen haben. Hierbei erwähnt Vf., dass auch gewisse *Silbersalze den Zinnober mit grosser Leichtigkeit zersetzen*, und man dieses Verhalten mit Vortheil benutzen kann, um zu constatiren, ob die Farbe eines rothen Siegellacks oder die rothen Stellen in einem Oelgemälde von Zinnober oder irgend einem anderen rothen Pigmente herrühren. Tropft man nämlich einen einzigen Tropfen einer stark ammoniakalischen Silbernitratlösung auf eine Stange rothen Siegellacks oder auf die rothe Stelle eines Oelgemäldes, so findet, falls das rothe Pigment aus Zinnober besteht, eine Reduction des Silbersalzes Statt und die benetzte Stelle färbt sich in wenig Augenblicken sammetschwarz infolge der Bildung von Schwefelsilber; andere rothe Farbstoffe zeigen diese Erscheinung nicht. (Jahresber. d. phys. Ver. zu. Frankf. a. M. 1873/74. 23.)

## 4. Organische Chemie.

**R. Fittig** und **A. Schrohe**, Ueber die Einwirkung von *Schwefelsäure auf das Allylen*. Vor Kurzem theilten die Vff. mit, dass conc. Schwefelsäure Allylengas in sehr grosser Menge absorbirt und dass die so erhaltene Flüssigkeit, mit wenig Wasser versetzt, bei der Destillation Mesitylen liefert (C.-Bl. 1875. 147). Dieser Versuch ist von Neuem wiederholt und bestätigt worden. Zugleich wurden dabei Beobachtungen gemacht, welche ein neues Licht auf den Vorgang werfen. Als man nämlich bei einem Versuche vor der Destillation etwas mehr Wasser als gewöhnlich zugesetzt hatte, roch das zuerst übergehende Wasser sehr deutlich nach Aceton und es liess sich aus demselben mit kohlensaurem Kalium eine nicht unerhebliche Menge einer constant bei 57—58° siedenden Flüssigkeit abscheiden, deren Identität mit Aceton scharf nachgewiesen wurde. Eine genaue Prüfung hat als höchst wahrscheinlich ergeben, dass sich beim Einleiten von Allylen in Schwefelsäure neben der beständigen Allylensulphosäure eine andere sehr unbeständige Sulphosäure bildet, welche schon beim Verdünnen mit kaltem Wasser in Aceton und Schwefelsäure gespalten wird. (Ber. Chem. Ges. 8. 367.)

**Fr. Gäss** und **C. Hell**, Einwirkung des *kohlensauren Kalis auf Amylaldehyd*. Diese ist wesentlich verschieden, je nachdem sie bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze am aufsteigenden Kühler vor sich geht. Im ersteren Falle entsteht unter Verdickung der Flüssigkeit ein polymerer Aldehyd (vielleicht von dem dreifachen Moleculargewichte), welcher beim Erhitzen in zugeschmolzenem Rohre auf 180° wieder in gewöhnlichen Amylaldehyd übergeht. Im letzteren Falle entstehen verschiedene Producte. In grösster Menge bildet sich eine beständige Verbindung vom Siedepunkte 187—191°, $C_{10}H_{18}O_2$, in viel geringerer Menge u. noch etwas zweifelhaft ein Körper vom Siedepunkte 235—240°, $C_{15}H_{28}O_3$; endlich scheint noch eine bei 265—270° siedende, bei der Destillation aber allmälig in die beiden vorhergehenden und in höhere Producte sich zersetzende Verbindung zu existiren, $C_{20}H_{38}O_3$. Ausserdem bilden sich noch Condensationsproducte von nicht mehr bestimmbarem Siedepunkte, welche ihre Existenz entweder einer weiter fortschreitenden Condensation oder, was wahrscheinlicher ist, einer Condensation der schon gebildeten höheren Condensationsproducte verdanken. (Ber. Chem. Ges. 8. 369.)

**C. Wurster**, Untersuchungen über die *Constitution der zweifach substituirten Benzole* (vgl. C.-Bl. 1874. 214.) Die Resultate sprechen mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Zusammengehörigkeit folgender Verbindungen: 1. Orthoreihe: Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt 41°), Phenylendiamin (Schmelzp. 99°), Dibrombenzol (flüssig, v. Rissz); 2. Metareihe: Bromnitrobenzol (Schmelzp. 56°), Phenylendiamin (Schmelzp. 64°), Dibrombenzol (flüssig, Meyer und Stüber); 3. Parareihe: Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt 126°), Phenylendiamin (Schmelzp. 140°), Dibrombenzol (Schmelzp. 89°). (Ann. Chem. Pharm. **176**. 145.)

**C. Böttinger**, Zur Kenntniss des Zusammenhanges zwischen *Di-* und *Triderivaten des Benzols*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 374.)

**R. Fittig** und **E. Büchner**, Ueber einige merkwürdige *Zersetzungen des Parabromanilins*. Dasselbe zersetzt sich bei wiederholter Destillation fast ganz glatt in Anilin, Dibromanilin und Tribromanilin. Eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn man es längere Zeit mit überschüssiger conc. Salzsäure in Röhren auf 150—160° erhitzt. Hierbei entstehen Anilin und Dibromanilin

$$C_6H_4Br.NH_2 + C_6H_4Br.NH_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_3Br_2.NH_2.$$

(Ber. Chem. Ges. **8**. 361.)

**M. Hayduck**, Ueber eine neue *Amidosulphotoluolsäure*. Bei der Behandlung des Toluols mit rauchender Schwefelsäure, Nitriren der Sulphotoluolsäuren und Reduction der Nitrosulphotoluolsäuren entstehen mehrere Amidosäuren, von denen zwei (Orthoamidoparasulphotoluolsäure und Paramidoorthosulphotoluolsäure) schon bekannt sind. Eine dritte ist, wie Vf. fand, in der Mutterlauge in geringer Menge enthalten. Dieselbe ist nach des Vfs. Beobachtungen bestimmt verschieden von den beiden bisher bekannten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 376.)

**L. Vignon**, Ueber *Mannitäther* u. *Manniton*. Vf. bespricht zuerst zwei neue Methoden zur Darstellung von Mannitan: 1. Man mischt Mannit in Pulverform mit der Hälfte seines Gewichtes conc. Schwefelsäure in einer Schale und erhitzt die Masse im Luftbade allmälig auf 125° unter häufigem Umrühren. Nach ungefähr zwei Stunden sättigt man die flüssig gewordene Substanz mit Pulver von kohlens. Barium, ohne die Temperatur herabgehen zu lassen. Erst nach vollständiger Neutralisation lässt man erkalten, erschöpft die Masse mit absolutem Alkohol, filtrirt, dampft im Wasserbade ein und trocknet den Rückstand bei 120°. Man erhält so eine sehr klebrige, schwach braun gefärbte Masse, sehr löslich in Wasser und in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, zugleich nach Zucker und Caramel schmeckend. von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{10}$. 2 Man erhitzt Mannit mit einem Viertel seines Gewichtes an Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 295°. Diese Masse löst man in Wasser, filtrirt durch Thierkohle, dampft im Wasserbade ein und trocknet im Luftbade bei 120°, wodurch man einen sehr dicken Syrup erhält, der Mannitkrystalle abgeschieden hat. Nach dem Erkalten wird er mit absolutem Alkohol erschöpft, die Lösung zur Trockne gedampft, wieder mit Wasser aufgenommen, durch Thierkohle filtrirt, bei 120° eingedickt und an der Luft stehen gelassen, worauf sich bald kleine Krystalle absetzen, die sich allmälig vermehren, aber doch nur einen geringen Theil der Gesammtmasse ausmachen. Diese Krystalle zeigen im reinen Zustande ebenfalls die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{10}$. Vf. nennt sie *Manniton*. Die Derivate des Mannitons sind dieselben wie die des Mannitans. Erhitzt man es in zugeschmolzenen Röhren 3 Stunden lang auf 295°, so bildet sich wieder Mannitan zurück. Das Manniton hat einen zuckerartigen Geschmack, reducirt die Fehling'sche Lösung nicht, und dreht die Polarisationsebene links. $\alpha = -25°$. Die von den Krystallen abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit dampft man nun ein, lässt den Rückstand kurz mit Wasser sieden, filtrirt ihn durch Thierkohle, dampft ihn zur Trockne ein, wäscht ihn mit Aether, nimmt ihn wieder mit absolutem Alkohol auf, filtrirt und dampft ihn von Neuem ein; dann trocknet man die Masse bei 120°, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, und erhält so endlich eine leicht gelblich gefärbte Substanz von der Consistenz des Terpentins, ganz geeignet zur Analyse. Diese ergab $C_{12}H_{12}O_{11}$. Erhitzt man diesen Körper 6 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser, so wird weder Mannit noch Mannitan regenerirt; er verbindet sich mit conc. Schwefelsäure, indem hierdurch eine Sulphosäure entsteht, deren Barytsalz in Wasser sehr löslich ist. Er besitzt zugleich süssen und bitteren Geschmack, ist sehr löslich im Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, reducirt die alkalische Kupferlösung nicht und gährt nicht in Berührung mit Bierhefe. Sein Drehungsvermögen ist: $\alpha = -5{,}59°$. Die oben gegebene Formel muss aller Analogie nach verdoppelt werden: $(C_{12}H_{12}O_{11})_2$ oder $C_{12}H_{12}O_{10}$ $(C_{12}H_{14}O_{12})$ und dies wäre der eigentliche Mannitäther. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Molecularformel giebt Vf. an: 1. Löst man diese Substanz in conc. Schwefelsäure, so erhält man eine Sulphosäure, welche identisch ist mit der aus Mannitan dargestellten. 2. Behandelt man sie mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, so erhält man einen Nitrokörper, der ganz analog ist mit dem Nitromannit. 3. Erhitzt man sie in geschlossenem Gefässe mit etwas Wasser zwei Stunden bei 295°, so erhält man lauter Mannitan. (Pol. J. **215**. 454.)

**Ed. Schaer** und **G. Wyss**, Notizen über *Cubebencampher*. Schmidt hat bei seiner Untersuchung über die Cubeben (C.-Bl. 1870, 84) gezeigt, dass der sogen. Cubebencampher in

den frischen Früchten nicht enthalten sei, sondern sich erst bei der Aufbewahrung unter Einfluss der Atmosphärilien bildet, daher auch nur durch Abkühlung des aus alten Cubeben dargestellten Oeles erhältlich sei. In vollkommnem Einklang mit diesem Sachverhalte steht auch die öfters beobachtete Sublimation kleiner Campherkrystalle auf die freien Wände der Vorrathsgefässe von Pulv. Cubeb, sowie eine Beobachtung, welche die Vff. an altem, lange aufbewahrtem Cubebenöl machten, in dem sich eine höchst auffallende Abscheidung von Cubebencampher fand. Dieser bildete mehrere Centimeter lange, ca. 1 Centimeter dicke Krystalle, anscheinend rhombische Oktaeder mit beigemengten rhomb. Prismen. An diesen Krystallen wurden zunächst die von Sch. bereits schärfer angegebenen physikalischen Eigenschaften, insbes. die Lösungsverhältnisse bestätigt und auch die von Sch. nachgewiesene optische Eigenschaft der Linksdrehung des polarisirten Lichtes bestätigt, welche nach den Versuchen der Vff. hinter dem linksdrehenden Vermögen des frischen Cubebenöles zurücksteht. Der Schmelzpunkt des reinen Camphers wurde, mit Schmidt's Beobachtung nicht gänzlich übereinstimmend, bei 67° gefunden, der Siedepunkt dagegen in Uebereinstimmung mit genanntem Autor bei 148°. Wichtiger als die Wiederholung dieser physikalischen Versuche erschien bei dem den Vffn. vorliegenden reinen Material die Entscheidung der Frage, ob das Cubebenstearopten nach der analytisch begründeten Ansicht von Sch. als $C_{30}H_{52}O_2$, d. h. als Cubebenhydrat ($C_{30}H_{48} + 2H_2O$) oder aber nach früher geäusserten Anschauungen als $C_{30}H_{48}O_2$, d. h. als ein an den Laurineencampher $C_{10}H_{16}O$ erinnerndes einfaches Oxydationsproduct des Cubebenöles aufzufassen sei. Zu diesem Zwecke wurden die aus dem Oele abgetrennten Stearoptenkrystalle nach gehöriger Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol der Elementaranalyse unterworfen und dabei Resultate erhalten, welche mit der Formel $C_{30}H_{52}O_2$ sehr gut übereinstimmen. Daher stehen die Vff. nicht an, darin eine Bekräftigung der von Sch. adoptirten Zusammensetzung zu erblicken, den Cubebencampher also als das Hydrat eines Kohlenwasserstoffes $C_{15}H_{24}$ oder $C_{30}H_{48}$ zu betrachten. Hieran knüpfen die Vff. noch andere Mittheilungen über das Cubebenöl, welche im Wesentlichen die von Sch. früher gemachten Angaben bestätigen. (Arch. Pharm. [3] **6**. 316.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**A. Cossa,** Ueber die *Keimung der Samen im Stickoxydulgase.* J. Sachs stellt in seinem Handbuche der Experimental-Physiologie der Pflanzen die Frage auf, ob das Stickoxydulgas bei der Athmung der Pflanzen den Sauerstoff bis zu einem gewissen Grade ersetzen kann. Im J. 1867 hat Borsczow (C.-Bl. 1868, 1088) die Resultate einiger von ihm darüber angestellten Versuche veröffentlicht, aus welchen erhellen würde, dass man die von Sachs vorgelegte Frage bejahend beantworten sollte. Seit einiger Zeit mit Untersuchungen beschäftigt, die das Studium der chemischen Erscheinungen der Keimung bezwecken, hat Vf. versuchen wollen, ob das Stickoxydulgas in dieser ersten Lebensperiode der Pflanzen den Sauerstoff ersetzen könne. Er legte einige mit destillirtem Wasser benetzte Weizen- und Maiskörner in eine mit reinem Stickoxydulgase gefüllte Glasglocke bei einer Temperatur, die zwischen 12 und 15° erhalten wurde. Nach 12 Tagen hat Vf. keine Spur von Keimung bemerken können, während gleichartige Samen, die er zu derselben Zeit unter zwei mit Luft und reinem Sauerstoff gefüllte Glasglocken hineingelassen hatte, nach zwei Tagen vollkommen keimten. Jetzt stellt er Versuche an, um zu erkennen, bis zu welchem Maasse das Stickoxydul mit der Luft gemischt werden kann, ohne dass es sich der Keimung der Samen entgegenstellte. (Landw. Vers.-St. **18**. 60.)

**R. Weber,** Ueber den *Einfluss farbigen Lichtes auf die Assimilation* und die damit zusammenhängende *Vermehrung der Aschenbestandtheile in Erbsenkeimlingen.* Bei dieser umfassenden Untersuchung kam es dem Vf. namentlich darauf an, zur Beantwortung folgender Fragen zu gelangen: 1. Ist die Aufnahme der Aschenbestandtheile unter sonst gleichen Verhältnissen bei verschiedener Lichteinwirkung stets proportional der Menge assimilirter organischer Materie oder nicht? 2. Werden einzelne Stoffe unter der Einwirkung gewisser Lichtarten leichter oder schwieriger von den Pflanzen aufgenommen als im directen Sonnenlichte? 3. Welche quantitative Wirkung kommt den einzelnen Farben gegenüber dem directen Sonnenlichte sowie gegenüber gedämpftem Tageslichte bezüglich der Assimilation und der Aufnahme mineralischer Nährstoffe zu?

Da die Arbeit selbst einen Auszug füglich nicht gestattet, so beschränken wir uns darauf, die von dem Vf. aus den Resultaten gezogene Beantwortung obiger Fragen mitzutheilen: 1. Unter sonst gleichen Verhältnissen ist bei Einwirkung verschiedenfarbigen Lichtes die Aufnahme der mineralischen Nährstoffe nicht proportional der Menge assimilirter organischer Substanz, vielmehr nehmen im Allgemeinen die Pflanzen unter farbigen Gläsern mehr Aschenbestandtheile auf als jene im directen Sonnenlichte, um gleiche Quantitäten verbrennlicher Masse zu erzeugen. 2. Die Einwirkung gewisser Lichtarten erleichtert oder erschwert die Aufnahme einzelner Stoffe. Zwar findet unter Violet keine stärkere Assimilation statt, als unter Grün, und auch die Vermehrung der Aschenmenge ist sehr un-

erheblich. Dagegen ergiebt sich unter rothem und gelbem Glase eine sehr bemerkenswerthe Phosphorsäureaufnahme, noch verhältnissmässig stärker als im directen Sonnenlichte, während andrerseits unter Blau nicht der vierte Theil davon aufgenommen wird und unter Violet fast gar keine Vermehrung derselben erfolgt. Um so auffallender tritt die grosse Menge von Kali und Kalk hervor, welche von den Pflanzen unter blauem Glase aufgenommen wird; zur Erzeugung von 1000 Gewichtsthln. verbrennlicher Masse nehmen diese Pflanzen fast doppelt soviel Kalk auf als jene unter rothem Glase. Auch der grosse Gehalt an Eisenoxyd ist bei diesen Pflanzen bemerkenswerth und scheint keine blosse Zufälligkeit zu sein. Magnesia wird von allen Pflanzen in ziemlich gleichem Verhältnisse aufgenommen, ihre Vermehrung scheint also weniger von der Lichteinwirkung abhängig zu sein wie auch daraus hervorgeht, dass die Wurzeln fast noch einmal so reich an Magnesia sind als die oberirdischen Pflanzentheile. Schwefelsäure zeigt kein charakteristisches Verhalten und erscheint nur bei den unter gelbem Glase erwachsenen Pflanzen relativ geringer. 3. Was die quantitative Wirkung der von verschiedenen Medien durchgelassenen Lichtarten betrifft, so liefern die Grössen- und Formverhältnisse, sowie die Gewichtsmengen der erzogenen Pflanzen eine ausführliche Antwort hinsichtlich der Assimilation und der Aufnahme mineralischer Nährstoffe. Es ergiebt sich folgendes Procentverhältniss beider, wenn sowohl die Assimilation als auch die Aufnahme von Aschenbestandtheilen unter Einwirkung des directen Sonnenlichtes = 100 gesetzt wird:

| | Assimilation | Aufnahme der mineralischen Nährstoffe |
|---|---|---|
| Directes Sonnenlicht | 100 | 100 |
| Roth | 35,5 | 41,4 |
| Gelb | 82,6 | 62,0 |
| Blau | 22,4 | 33,3 |
| Violet | 14,5 | 5,3 |

Ferner ergaben die Versuche, dass ein sehr schwaches diffuses Tageslicht, wie es in einem matt beleuchteten Keller herrscht, noch stärker auf die Assimilation und Aufnahme der Aschenbestandtheile wirkt, als farbiges Licht, welches durch dunkelgrüne und violette Gläser gegangen ist, obgleich letztere dem vollen Sonnenlichte ausgesetzt waren. (Landwirthsch. Vers.-St. **18**. 18.)

**L. Koch,** Ueber *Keimung, Wachsthum und Embryoentwicklung der Cuscuteen.* (Landwirthsch. Vers.-St. **18**. 53.)

**Ch. Kellermann,** Ueber *Puccinia Malvacearum Mtge.* (Landw. Vers.-St. **18**. 49.)

**F. A. Hartsen,** Neuer Stoff in *Hedera Helix.* (Arch. Pharm. [3] **6**. 299.)

## 7. Analytische Chemie.

**J. Volhard,** *Verbesserter Erdmann'scher Schwimmer.* Der Stand der Flüssigkeit in einer Bürette lässt sich mittels des Erdmann'schen Schwimmers ausserordentlich rasch und sicher beobachten; durch den Schwimmer wird die Ablesung von dem Meniscus und seinen Reflexen unabhängig, das Auge wird genau in die richtige Stellung geführt, und die Beobachtung ist bei künstlicher Beleuchtung ebenso sicher wie bei Tageslicht. Trotz dieser Vortheile haben die Schwimmer nur wenig Anwendung gefunden; hauptsächlich wohl deshalb, weil sie in der von Erdmann angegebenen Form nur kurze Zeit brauchbar bleiben. Mohr bemerkt hierüber (Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode, 4. Aufl., Braunschweig 1874, S. 16): „Diese Schwimmer werden meist bald durch Oxydation des Quecksilbers im Innern mit einer grauen oder gelben Schicht belegt und dadurch undurchsichtig, in welchem Falle sie unbrauchbar sind, da man nicht mehr den hinteren Theil des Kreisstriches sehen kann. Luftleer kann man sie nicht machen und schliessen. Nachdem ich viele Dutzende aus diesem Grunde wegwerfen musste, habe ich auf ihren Gebrauch verzichtet." Der erwähnte Missstand ist leicht zu beseitigen, indem man das Quecksilber von dem oberen Theil des Schwimmers, der die Kreismarke trägt, gänzlich absperrt. Zu diesem Zwecke wird an das untere, stark zusammengezogene Ende des Schwimmers eine kleine Kugel geblasen, in diese bringt man das zur Beschwerung nöthige Quecksilber und lässt dann das Glas zwischen der Quecksilberkugel und dem oberen cylindrischen Theil zum massiven Stäbchen zusammenlaufen. (Anm. Chem. Pharm. **176**. 240.)

**W. D. Gratama,** Zum *Nachweis der salpetrigen Säure.* Vf. hat mit Beziehung auf die neuerlich von Kämmerer (C.-Bl. 1874, 185. 235) erhobenen Zweifel an der Zuverlässigkeit der Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure mittels Schwefelsäure und Jodkaliumstärke neue Untersuchungen ausgeführt und sucht durch dieselben zu beweisen, dass in so verdünnten Lösungen wie Brunnenwasser eine Reduction der Salpetersäure durch organische Stoffe nicht stattfindet und deshalb die Bestimmung der salpetrigen Säure durch Anwendung von Schwefelsäure auch nicht beeinträchtigt wird. Auch die von Aeby (C.-Bl. 1874

197) erhobenen Bedenken über den Einfluss des humussauren Eisens weist Vf. als unbegründet nach (Ztschr. anal. Chem. **14**. 72.)

**C. Stöckmann**, Methode zur *Untersuchung von Generatorgasen, Hohofengasen, Leuchtgas* etc. Die Methode ist eine Combination der von Fresenius im J. 1864 angegebenen Analyse von Gasen auf gewichtsanalytischem Wege (C.-Bl. 1865, 397) und der 1868 von Grass veröffentlichten Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und schweren Kohlenwasserstoffen im Leuchtgas (Cl.-Bl. 1868, 541). Die Bestandtheile der Generatorgase sind Kohlenoxyd, Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, leichter Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Man nimmt aus dem Gascanal (unter vom Vf. genau angegebenen Vorsichtsmaassregeln) eine Probe, indem man das Gas durch einen Gasometer von bekannten Inhalt aufsaugen lässt. Hierbei wird die Kohlensäure durch Absorption im Kaliapparat (gewichtsanalytisch) bestimmt und nach bekannten Methoden volumetrisch umgerechnet. Dann leitet man den gemischten Gasinhalt (bestehend aus CO, $C_{2n}H_{2n}$, $C_2H_4$, H, N) durch ein mit Kupferoxyd gefülltes erhitztes Verbrennungsrohr, wodurch die vier erstgenannten Gase zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden, während der Stickstoff frei bleibt und gemessen wird, indem man ihn, sobald er aus dem Verbrennungsrohr und den Absorptionsapparaten austritt, in einem zweiten, dem ersten vollständig gleichen Gasometer auffängt. Durch Wägung der Absorptionsröhren für Kohlensäure und Wasser erhält man Zahlen, die später einen Maassstab für die schweren Kohlenwasserstoffe abgeben. Um das Volum dieser letzten zu bestimmen, lässt man sie, indem man einen anderen Theil des Gasgemenges aus dem Gasometer durch conc. Schwefelsäure leitet, absorbiren und misst dieselben durch die Differenz, wie oben mit Hülfe des zweiten Gasometers. Das auf diese Weise von $C_{2n}H_{2n}$ befreite Gasgemenge besteht nun noch aus CO, $C_2H_4$, H und N. Es wird abermals mit Kupferoxyd verbrannt und die Verbrennungsproducte Wasser und Kohlensäure aufgefangen und gewogen, wobei man zur Controle abermals den Stickstoff bestimmen kann. Mit Hülfe der so erhaltenen Zahlen und der früheren wird nun die Zusammensetzung der Gase berechnet, wozu Vf. die Formeln entwickelt. Er fügt die Resultate zweier Analysen bei (s. S. 290). (Ztschr. anal. Chem. **14**. 47.)

**Fleitmann**, Ueber die quantitative *Bestimmung kleiner Menyen Kobalt im Nickel.* Kleine Mengen Kobalt lassen sich wegen der beschränkten Unlöslichkeit des gelben Doppelsalzes in Flüssigkeiten welche auf 100 Thle. Nickel weniger als 1 Thl. Kobalt enthalten, nicht genau bestimmen. Vf. hat zur Vermeidung dieses Uebelstandes schon vor 15 Jahren vorgeschlagen, eine vorherige Abscheidung des Kobaltes zusammen mit einem gewissen Theile des Nickels vorzunehmen, um dadurch eine Concentration des Kobaltgehaltes zu erzielen. Dies erreicht man am besten durch Anwendung von unterchlorigs. Natron, welches zuerst alles Kobalt in Form von braunem Oxydhydrat und dann erst auf Zusatz grösserer Mengen auch das Nickel als schwarzes Oxydhydrat niederschlägt. Man sucht nun die partielle Fällung so zu leiten, dass ein Verhältniss von mindestens 2 Thln. Nickel auf 1 Thl. Kobalt niedergeschlagen wird und kann dann sicher sein, dass in der zurückbleibenden Nickellösung keine wägbare Spur von Kobalt mehr vorhanden ist. Das richtige Verhältniss erkennt man leicht an der Farbe des Niederschlages. Bei einem Verhältniss von 3 Thl. Nickel auf 1 Thl. Kobalt ist derselbe fast farblos, bei mehr Nickel spielt er ins Grünliche, bei weniger Nickel ins Röthliche. Ist die erhaltene Lösung intensiv roth, so muss man befürchten, dass noch Kobalt in der Lösung geblieben ist, und ist in diesem Falle eine zweite partielle Fällung anzurathen. Der Niederschlag wird ausgewaschen, die beiden Oxydhydrate in warmer Salzsäure gelöst und das überschüssige Chlor durch Kochen beseitigt und dann die Oxydule durch Kali gefällt. Letztere wäscht man aus, löst sie in Essigsäure oder Salpetersäure und trocknet sie in bekannter Weise mittels salpetrigs. Kalis. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 76.)

**E. Laufer**, Ueber *Klärung der Schlämmwasser, bei Bodenanalysen.* Die bei geringen Geschwindigkeiten abgeschlämmten feinen Theile des Bodens setzen sich in reinem Wasser schwer und nur langsam ab, so dass man für gewöhnlich diesen Theil aus der Differenz bestimmt. Es ist wünschenswerth, dieselben zur Controle der Analyse auch wägen zu können. Al. Müller schlägt zur Klärung den Zusatz von Ammoniakseife vor, Fr. Schulze anderthalbfach-kohlens. Ammon. Allein beide Methoden führen zu keinem günstigen Resultate. Es empfiehlt sich einfach die Schlämmwässer in geräumigen flachen Schalen zu erwärmen, worauf die schwebenden Theile sich auf dem Boden festsetzen und das darüber stehende Wasser bis auf weniges ausgehebert werden kann. Sollte das abgehobene Wasser noch nicht klar sein, so wiederholt man das Erwärmen und erhält so sehr befriedigende Resultate in verhältnissmässig kurzer Zeit. (Landw. Vers.-St. **18**. 61.)

## 8. Technische Chemie.

**Th. Kleinwächter**, Das *Regenerativ-Gasfeuerungs-System.* (Pol. C.Bl. **29**. 384.)

**C. F. Brandt**, Ueber das *Nachgrünen des Anilinschwarz.* (Pol. J. **215**. 453.)

**A. Kohlert**, Ueber eine neue Form der *Grassamenfälschung.* (Landw. Vers.-St. **18**. 56.)

**F. Mühlberg,** Die *Fabrication des Kirschwassers.* (Pol. C.-Bl. **29.** 442.)

**H. Weidenbusch,** Die *Salicylsäure in der Kellerwirthschaft.* Aus den Versuchen Neubauer's (C.-Bl. 1875, 154) geht hervor, dass bei Zusatz von Salicylsäure zu Most es ganz von der Menge abhängt, ob der Most früher oder später oder überhaupt in Gährung kommt und N. bezeichnet mit 100 Grm. der Säure auf 1000 Lit. Most schon das Maximum, welches im Stande sei jede Gährung unmöglich zu machen, mithin die sämmtlichen Hefenzellen, deren Ursprung ja bekanntlich nicht im Most, sondern in, respective auf der Traubenschale gesucht wird, zum Absterben zu bringen. Wenn man nun geneigt sein konnte, diesen Fall für maassgebend zur Beurtheilung des Zusatzes in soweit zu halten: dass für Weine nach dem ersten Abstich wesentlich geringere Quantitäten der Säure hinreichen müssten, um die Nachgährung zu verhindern, so fand Vf., dass ein in voller Gährung begriffener Most erst durch Zusätze, die circa 800 Grm. per 1000 Lit. entsprachen, zum Stillstand kam, und dass ein aus Trestern erzeugter Wein, der absolut klar und 1 Jahr alt war, die Fähigkeit der Kahnbildung erst bei einem Zusatze von 400 Grm. für 1000 Liter Wein verlor, während 250 Grm. hierzu noch nicht ausreichten. Es zeigen diese Beispiele, dass sich zwar zur Zeit maassgebende Gesichtspunkte über diese Beziehungen zwischen der Säure und den Pilzbildungen noch nicht aufstellen lassen, dass jedoch eine sorgfältige Beobachtung schon jetzt genügt, um für den einzelnen Fall den Bedarf zu ermitteln, und dass ja in vielen Fällen eine blosse Verzögerung gewisser nachtheiliger Einflüsse schon als ein Gewinn betrachtet werden muss, da ja durch weitere Zusätze diese Verzögerung stets weiter erstreckt werden kann bis zum schliesslichen Stillstand des Umbildungsprocesses. Es dürfte hiernach schon heute die Salicylsäure mit vollem Erfolg ihr Anwendung in folgenden Fällen finden: 1. Um junge noch nicht zur Ruhe gekommene Weine zum Abschlusse ihrer Nachgährung zu bringen und damit versandtfähig zu machen. 2. Um sogenannte scharf gewordene, in eine erneute Nachgährung getretene, ältere Weine in Ruhe zu bringen. 3. Um Weine, zum Versandt nach tropischen Gegenden bestimmt, mit grösserer Sicherheit vor dem Umschlagen zu bewahren. 4. Um bei Verstichen von Weinen verschiedenen Alters und Ursprungs diese vor nachtheiligen Einwirkungen auf einander zu schützen und jeden Anstoss zu erneuter Gährung fern zu halten. 5. Um Weine, die im Anbruch oder Zapf längere Zeit lagern müssen, vor Kahnbildung oder Stich zu schützen. 6. Um Fässer, die im sogenannten weingrünen Zustand erhalten werden sollen, vor nachtheiliger Veränderung, insbesondere Schimmelbildung, zu bewahren. 7. Um Fässer, die durch Schimmelbildung gelitten haben, wieder zur Aufnahme von Wein geschickt zu machen. In allen vorgenannten Fällen wird am zweckmässigsten mit einer in 80procentigem Sprit gelösten Säure operirt, welche wegen ihrer grossen Schwerlöslichkeit in Wein nur mit besonderen Vorsichtsmaassregeln anzuwenden ist, indem man das für den vorliegenden Fall abgemessene Quantum der Säurelösung in einem ganz feinen Strahl in den stark bewegten Wein fliessen lässt. Macht sich der Praktiker nur den einen Handgriff zu eigen, alles was er im Keller anstrebt erst durch einen Vorversuch im kleinen Maassstab (in der Literflasche) im Kleinen zu erproben, das heisst übt er sich mit der Pipette darauf ein mit sehr kleinen Quantitäten von Zusätzen zu seinen Weinen zu operiren und versetzt er nachher diese Proben unter die ungünstigsten Bedingungen, um die Veränderungen am Wein herbeizuführen, deren Bekämpfung seine Aufgabe ist, so wird er sehr rasch und ohne stets des Receptes zu bedürfen zu bemessen im Stande sein, welche Zusätze er auch von der Salicylsäure zu machen hat, und wie er diese je nach dem einzelnen Fall zu modificiren hat und es werden diese Beobachtungen alsdann auch in der Hand wissenschaftlicher Männer nach und nach zum Ausbau der uns zur Zeit noch fehlenden Theorie über diese Erscheinungen und Zustände führen. (Weinlaube; Ind.-Blätter **12.** 112.)

# Ueber die Stabilität der Salze der fetten Säuren bei Gegenwart von Wasser und reciproke Verdrängung dieser Säuren,

von

BERTHELOT.

I. *Stabilität der alkalischen Salze der fetten Säuren.* — Die alkalischen Salze der fetten Säuren verhalten sich bei Gegenwart von Wasser wie Verbindungen, die zwischen den Salzen der starken Säuren (z. B. den Chlorüren und den Nitraten), welche das Wasser in nicht merklicher Menge zersetzt, und den Salzen schwacher Säuren (z. B. Carbonaten, Sulphüren, Boraten), welche das Wasser theilweise in saure Salze (Dicarbonat, Sulphhydrat etc.) und freie Basen zersetzt, in der Mitte stehen. Diese Analogie zwischen den fetten und den schwachen Säuren wird um so grösser, je höher das Aequivalent der ersteren ist, von der Ameisensäure an, welche fast ebenso stark ist als die starken Mineralsäuren, bis zur Valeriansäure, deren neutrale Salze sich beim Abdampfen leicht in saure Salze umwandeln, und bis zur Stearin- und Margarinsäure, deren alkalische Salze (Seifen) schon durch kaltes Wasser leicht in freie Base u. saure Salze zersetzt werden. Folgende Tabellen enthalten die Resultate von Versuchen, welche Vf. zwischen 7 und 10° über den Einfluss der verschiedenen Composanten der Lösung (Wasser S. 298, Base S. 297 u. Säure S. 299) ausgeführt hat.

Nach den Zahlen der 1. Tab. (S. 298) wird bei der Verdünnung der alkalischen Salze der fetten Säuren Wärme frei, besonders beim butters. und valerians. Natron, selbst dann, wenn schon eine grosse Verdünnung vorhanden ist. Die Verbindungswärme N zwischen Säure u. Base, beide gelöst in gleichen Volumen, berechnet sich nach der Formel $N - N_1 = \Delta - (\delta + \delta')$

Dieser Werth variirt für das ameisens. und das essigs. Salz nicht merklich, wenigstens nicht über 1 Aequivalent Salz gelöst in 4 Lit. Wasser; beim valerian- und butters. Salze aber treten beträchtliche Schwankungen auf. Wenn man von 1 Aeq. butters. Natrium, gelöst in 2 Lit. Wasser, zu 1 Aeq. gelöst in 4 Lit. Wasser aufsteigt, so wird N um 0,15, für 8 Lit. um 0,12, für 12 Lit. um 0,08, im Ganzen also um 0,35 geringer. Dies sind grössere Schwankungen als die, welche bei den Salzen starker Säuren beobachtet werden.

2. *Einfluss eines Ueberschusses von Base.*

| Einwirk. d. Base auf das gelöste Salz | Entwickelte Wärmemenge | | Einwirkung des reinen Wassers |
|---|---|---|---|
| $C_2HNaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) | + $^1/_6$ NaO (1 Aeq.=2 L.) | +0,055 | +0,00 |
| $C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) | + $^1/_6$ NaO (1 Aeq.=2 L.) | +0,07 | +0,00 |
| $C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) | + $^1/_2$ NaO (1 Aeq.=2 L.) | +0,10 | +0,03—0,04=—0,01 |
| $C_8H_7NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) | + $^1/_4$ NaO (1 Aeq.=4 L.) | +0,27 | +0,04—0,01=+0,03 |
| $C_8H_7NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) | + 1 NaO (1 Aeq.=4 L. | +0,28 | +0,16—0,04=+0,12 |
| $C_{10}H_9NaO_4$ (1 Aeq.=4 L.) | + $^1/_4$ NaO (1 Aeq.=4 L.) | +0,20 | +0,02—0,01=+0,01 |
| $C_{10}H_9NaO_4$ (1 Aeq.=4 L.) | + 1 NaO (1 Aeq.=4 L.) | +0,24 | +0,10—0,04=+0,06 |

Man sieht, dass alle neutralen Natronsalze auf Zusatz von überschüssiger Base eine neue Menge Wärme entwickeln. Diese Wärmemenge ist nicht sehr bedeutend, wie man auch erwarten konnte, da die Zersetzung des neutralen Salzes durch Wasser offenbar nur sehr schwach ist; aber sie übersteigt doch die Grenzen der Beobachtungsfehler; sie ist auch grösser als die bei der Einwirkung des reinen Wassers auftretende, d. h. grösser als die Summe der beiden Wärmemengen, welche sich entwickeln, wenn man einerseits die Salzlösung mit einem Volumen reinen Wassers verdünnt, welches gleich ist dem Volumen der Alkalilösung, und andererseits auch die Alkali-

## 1. *Einfluss des Wassers (Verdünnung).*

| Salze | Auftretende Wärme = Δ | Säure | Auftretende Wärme = δ | Base | Auftretende Wärme = δ′ |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2HNaO_4$ (1 Aeq. = 2 L.) + 2 L. Wass. | +0,03 | $C_2H_2O_4$ flüss. + Wasser = 1 Lit. | +0,08 | NaO (1 Aeq. = 1 Lit.) + 1 Lit. Wasser | —0,14 |
| Stärkere Verdünnung unmerklich | | $C_2H_2O_4$ (1 Aeq. = 1 Lit.) + 1 L. Wasser | +0,02 | NaO (1 Aeq. = 2 Lit.) + 2 Lit. Wasser | —0,04 |
| | | $C_2H_2O_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) + 2 L. Wasser | +0,01 | NaO (1 Aeq. = 4 Lit.) + 4 Lit. Wasser | —0,02 |
| | | Stärkere Verdünnung unmerklich. | | Stärkere Verdünnung unmerklich. | |
| | | | | Barytsalze. | |
| $C_4H_3NaO_4$ (1 Äq. = 2 L.) + 2 L. Wass. | +0,03 | $C_4H_4O_4$ flüss. + Wasser = 1 Lit. | +0,38 | $C_2HBaO_4$ (1 Aeq. = 2 L.) + 4 L. Wasser | +0,07 |
| Stärkere Verdünnung unmerklich. | | $C_4H_4O_4$ (1 Aeq. = 1 Lit.) + 1 L. Wasser | +0,03 | $C_4H_3BaO_4$ (1 Aeq. = 2 L.) + 2 L. Wasser | +0,15 |
| | | $C_4H_4O_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) + 2 L. Wasser | +0,01 | | |
| | | Stärkere Verdünnung unmerklich. | | | |
| $C_8H_7NaO_4$ (1 Äq. = 1,6 L.) + 1.6 L. W. | +0,19 | $C_8H_8O_4$ flüss. + Wasser = 1 Lit. | +0,58 | | |
| $C_8H_7NaO_4$ (1 Äq. = 2 L.) + 2 L. Wass. | +0,16 | $C_8H_8O_4$ (1 Aeq. = 1 Lit.) + 1 Lit. | +0,19 | | |
| $C_8H_7NaO_4$ (1 Äq. = 4 L.) + 2 L. Wass. | +0,11 | $C_8H_8O_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) + 2 L. Wasser | +0,10 | | |
| $C_8H_7NaO_4$ (1 Äq. = 6 L.) + 6 L. Wass. | +0,08 | $C_8H_8O_4$ (1 Aeq. = 4 Lit.) + 4 L. Wasser | +0,08 | | |
| Darüber hinaus nicht messbar. | | $C_8H_8O_4$ (1 Aeq. = 8 Lit.) + 4 L. Wasser | +0,05 | | |
| | | Darüber hinaus nicht messbar. | | | |
| $C_{10}H_9NaO_4$ (1 Äq. = 4 L.) + 4 L. Wasser | +0,18 | $C_{10}H_{10}O_4$ flüss. + Wasser = 4 Lit. (Louguinine) | +0,67 | | |
| $C_{10}H_9NaO_4$ (1 Äq. = 6 L.) + 6 L. Wasser | +0,04 | $C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq. = 4 Lit.) + 4 L. Wass. | +0,13 | | |
| Darüber hinaus nicht messbar. | | | | | |

lösung mit einem Volum reinen Wassers verdünnt, welches gleich ist dem Volum der Salzlösung; diese Zahlen finden sich in der dritten Columne verzeichnet.

Dass die Wärmeentwickelung auf Zusatz überschüssiger Base von der Wiederbildung des durch das Lösungsmittel dissociirten neutralen Salzes herrührt, geht namentlich auch daraus hervor, dass diese Wärme sogleich bei Hinzufügung einer sehr kleinen Menge Base auftritt, und dass auf Zusatz grösserer Mengen keine entsprechend grössere Wärmeentwickelung erfolgt; die zuerst zugesetzte geringe Menge war eben zur Wiederbildung des zersetzten Salzes ausreichend. Ein grösserer Ueberschuss von Base wirkt auch deswegen störend, weil er die Natur des Lösungsmittels zu sehr modificirt.

Endlich ist zu bemerken, dass die durch den Ueberschuss der Base frei werdende Wärme für das Butyrat und Valerianat auffallend grösser ist als für das Acetat und das Formiat, woraus hervorgeht, dass die Zersetzbarkeit der neutralen Salze aus der Reihe der Fettsäuren mit dem Aequivalent der Säure zunimmt.

3. *Einfluss eines Ueberschusses von Säure.*

| | | | | Einfluss des Wassers allein |
|---|---|---|---|---|
| $C_2HNaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $^1/_6C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) | +0,13 | od. für $C_2H_2O_4$ | +0,78 | +0,00 |
| $C_2HNaO_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) + $^1/_2C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) | +0,12 | „ „ | +0,24 | +0,02 |
| $C_2HNaO_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) + 1 $C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) | +0,125 | „ „ | +0,125 | +0,04 |
| $C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $^1/_6C_4H_4O_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) | +0,04 | od. für $C_4H_4O_4$ | +0,24 | +0,00 |
| $C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) + 1 $C_4H_4O_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) | +0,08 | „ „ | +0,08 | +0,03+0,01=+0,04 |
| $C_3H_7NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $^1/_4C_3H_6O_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) | +0,19 | od. für $C_3H_6O_4$ | +0,76 | +0,05+0,03=+0,08 |
| $C_3H_7NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $^3/_4C_3H_6O_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) | +0,31 | „ „ | +0,41 | +0,12+0,06=+0,18 |
| $C_3H_7NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $1^1/_2C_3H_6O_4$ (1 Aeq.=3 Lit.) | +0,36 | „ „ | | +0,19+0,06=+0,25 |
| $C_{10}H_9NaO_4$ (1 Aeq.=6 Lit.) + $^1/_4C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq.=5 Lit.) | +0,57 | od. für $C_{10}H_{10}O_4$ | | |
| $C_{10}H_9NaO_4$ (1 Aeq.=10 Lit.) + $^1/_4C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq.=5 Lit.) | +0,59 | | +2,32 | +0,01+0,03=+0,04 |
| $C_{10}H_9NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq.=5 Lit.) | +0,29 | „ „ | +0,29 | +0,11+0,10=+0,21 |

Ueberblickt man diese Zahlen, so erkennt man sogleich, dass durch Zusatz von überschüssiger Säure zu einem fetten Alkalisalze immer eine Wärmeentwickelung eintritt, ganz wie bei den schwachen Säuren im Allgemeinen. Diese Wärmeentwickelung übersteigt in allen Fällen sowohl die Grenzen der Beobachtungsfehler als auch die Einwirkung des Wassers allein. Sie ist besonders wahrnehmbar und bestimmt, wenn man nur einen kleinen Ueberschuss Säure hinzufügt, da eine grössere Menge die Natur des Lösungsmittels zu sehr verändert.

Mit der Höhe des Aequivalentes der fetten Säuren nimmt auch hier die Wärmeentwickelung zu wie beim Zusatze überschüssiger Base.

Endlich ist noch besonders darauf hinzuweisen, dass die durch einen geringen Ueberschuss von Säure entwickelte Wärmemenge im Allgemeinen grösser ist als die durch den gleichen Ueberschuss von Base entwickelte. Besonders ist dies beim Va-

lerianat auffällig. Es folgt hieraus, dass durch Zusatz von Säure zu einem überschüssigen neutralen Salze ausser der Dissociation des letzteren unter dem Einflusse des Wassers noch etwas anderes vorgehen muss; denn sonst müsste ja bei der Anwendung gleicher Mengen Säure und Base auch die gleiche Wärmetönung auftreten. Vf. ist der Ansicht, dass hierbei zugleich gewisse Mengen saurer Salze entstehen, deren Existenz ja bekanntlich bezüglich der Formiate, Acetate u. Valerianate nachgewiesen ist. Vf. hat die Entstehung saurer Salze bereits früher bei einer anderen Untersuchung herbeigezogen, um die Verdrängung einer kleinen Menge Chlorwasserstoffsäure bei der Einwirkung von Essigsäure auf Chlornatrium zu erklären. Gewiss ist auch in der Entstehung eines sauren Acetates der Umstand begründet, dass man das essigsaure Natrium durch eine äquivalente Menge von Schwefelsäure nur unvollständig zersetzen kann, wenigstens unterhalb der Temperatur, bei welcher das saure Salz dissociirt wird.

Bei Gegenwart von viel Wasser aber bildet sich das saure Salz nicht in beträchtlicher Menge, wie sich auch aus der geringen Wärmetönung ergiebt, die bei einem grossen Ueberschusse von Säure auftritt. Offenbar reicht schon eine ganz geringe Menge von Säure aus, um sogleich so viel saures Salz hervorzubringen, als bei der vorhandenen Wassermenge überhaupt zu bestehen vermag, und daher erscheint die chemische Wirkung proportional der kleinsten der aufeinander reagirenden Massen, wenn diese Masse im Verhältnisse zu den übrigen sehr klein ist.

## II. *Reciproke Verdrängung der fetten Säuren.*

| Säuren | | | |
|---|---|---|---|
| Ameisens. u. Essigs. | $C_2HNaO_4$ (1 Aeq.=4 L.) + $C_4H_4O_4$ (1 Aeq.=2 L.) | +0,08 Cal. | $C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 L.) +0,12 Cal. |
| Ameisens. u. Buttersäure | $C_2HNaO_4$ (1 Aeq.=4 L.) + $C_8H_8O_4$ (1 Aeq.=4 L.) | +0,24 Cal. | $C_8H_7NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=4 L.) +0,00 „ $C_8H_7NaO_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) + $^1/_6C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 L.) +0,06 Hierzu noch: + $^1/_3C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 L.) —0,06 Dann noch: + $^1/_2C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 L.) +0,00 |
| Ameisens. u. Valerians. | $C_2HNaO_4$ (1 Aeq.=2 L.) + $^1/_6C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq.=5 L.) | +0,21 Cal. | $C_{10}H_9NaO_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) + $^1/_6C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 L.) +0,04 Hierzu noch: + $^1/_3C_2H_2O_4$ (1 Aeq.=2 L.) —0,24 |
| Essigs. und Buttersäure | $C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq.=8 L.) + $C_8H_8O_4$ (1 Aeq.=4 L.) | +0,40 Cal. | $C_8H_7NaO_4$ (1 Aeq.=8 Lit.) + $C_4H_4O_4$ (1 Aeq.=4 L.) +0,00 $C_8H_7NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $^1/_4C_4H_4O_4$ (1 Aeq.=4 L.) +0,08 |
| Essigs. und Valerians. | $C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq.=5 L.) $C_4H_3BaO_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) + $^1/_6C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq.=5 L.) | +0,81 Cal. +0,24 Cal. | $C_{10}H_9NaO_4$ (1 Aeq.=4 Lit.) + $C_4H_4O_3$ (1 Aeq.=5 L.) +0,00 $C_{10}H_9NaO_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) + $^1/_6C_4H_4O_4$ (1 Aeq.=2 L.) +0,01 Hierzu noch: + $^1/_3C_4H_4O_4$ (1 Aeq.=2 L.) —0,09 |
| Butters. und Valerians. | $C_8H_7NaO_4$ (1 Aeq.=10 L.) + $C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq.=5 L.) | +0,53 Cal. | $C_{10}H_9NaO_4$ (1 Aeq.=10 Lit.) + $C_8H_8O_4$ (1 Aeq.=5 L.) +0,27 |

Das allgemeine Resultat, welches sich aus dieser Tabelle ergiebt, ist, dass die fetten Säuren sich in ihren gelösten Salzen gegenseitig verdrängen. Diese Verdrängung ist ganz besonders glatt, wenn man auf ein neutrales Salz irgend einer Säure eine kleine Menge, z. B. $^1/_6$ Aequivalent, einer anderen Säure einwirken lässt; unter diesen Bedingungen findet immer Wärmeentwickelung Statt, ebenso wie bei der Vermischung eines neutralen Salzes mit einer kleinen Menge der in ihm bereits enthaltenen Säure.

Diese Wärmetönung ist zwei verschiedenen Ursachen, welche bald in gleichem, bald in entgegengesetztem Sinne wirken, zuzuschreiben, nämlich: 1. Verdrängung der einen Säure durch die andere, proportional der kleineren der aufeinander wirkenden Massen, und 2. gleichzeitige Entstehung eines sauren Salzes durch die verdrängte Säure, welche auf das überschüssige neutrale Salz wirkt. Beide Wirkungen sind von dem gleichen Zeichen, wenn man eine geringe Menge Valeriansäure oder Buttersäure auf ein Formiat oder auf ein Acetat einwirken lässt, unter welchen Umständen die verhältnissmässig grösste Menge Wärme entwickelt wird. Sie sind von entgegengesetztem Zeichen bei den umgekehrten Reactionen, unter welchen Umständen die Entstehung einer kleinen Menge sauren Salzes mehr Wärme entwickelt, als die Verdrängung einer kleinen Menge der einen Säure durch die andere. Endlich ist die Wärmetönung, die bei der Einwirkung von Essigsäure auf ein Formiat, oder von Ameisensäure auf ein Acetat infolge der reciproken Verdrängung der Säuren auftritt, kaum wahrnehmbar und Alles reducirt sich hier auf die Wärme, welche durch die Bildung des entsprechenden sauren Salzes frei wird.

So ist der Vorgang, wenn man zur Lösung eines neutralen Salzes einer fetten Säure eine **kleine** Menge einer anderen fetten Säure hinzufügt. Steigert man die Menge der zugesetzten Säure, so wird eine neue, allerdings kleinere Quantität neutralen Salzes zersetzt; aber die Bildung des sauren Salzes schreitet nicht weiter fort wie oben auseinandergesetzt ist; deshalb reducirt sich die Wärmetönung in diesem Falle fast ganz auf die Wirkung der reciproken Verdrängung. In dem Falle, wenn man ein Formiat oder ein Acetat mit freier Buttersäure oder Valeriansäure versetzt, muss nothwendig Wärmeentwickelung eintreten, wie gross auch die Menge der zugesetzten Säure sein mag. Wenn man dagegen ein Butyrat oder ein Valerianat mit zunehmenden Mengen von Ameisensäure und Essigsäure versetzt, so folgen einander verschiedene Wirkungen von entgegengesetztem Zeichen, nämlich: 1. Theilweise Verdrängung unter Entstehung einer proportionalen Menge von sauren Salzen, welche Vorgänge mit einer Wärmeentwickelung verbunden sind; 2. eine neue Verdrängung, bei welcher die Entstehung eines sauren Salzes fast nicht mehr wahrnehmbar ist und deren thermische Wirkung hauptsächlich in einer Absorption besteht (man sehe in der obigen Tabelle die Zahlen für valeriansaures Natrium $+^1/_6$ $+^1/_3$ Ameisensäure; buttters. Natrium $+^1/_6$ $+^1/_3$ Ameisensäure etc.); 3. die Theilung der Base zwischen den beiden Säuren modificirt sich, sobald sich die relativen Mengen der beiden Säuren der Gleichheit nähern, nur langsam; deshalb ist die schliessliche Wärmetönung das Resultat der Compensation zweier entgegengesetzten Wirkungen, nämlich der Verdrängung, welche Wärme absorbirt, und der Einwirkung des Wassers auf das in der Flüssigkeit enthaltene Salz, welche Wärme entwickelt. Infolge dieser Compensation ist der thermische Effect schliesslich gleich Null, und das Gleiche gilt von dem Gesammteffecte, welcher aus der Summe dieser drei successiven Vorgänge resultirt. Diese genaue Analyse der Vorgänge war nöthig, um von den eigentlichen Veränderungen in dem Zeichen der beobachteten Wärmetönung Rechenschaft zu geben. Sie zeigt, dass in allen Fällen eine Theilung des Salzes stattfindet und welches der Mechanismus dieser Theilung ist. Was die relative Grösse derselben betrifft, so sind die beobachteten Differenzen zu klein, um eine genaue Rechnung zu gestatten. Doch scheint, abgesehen von der Buttersäure und Valeriansäure, welche eine stärkere Wirkung ausüben, die Theilung im Allgemeinen der Gleichheit sich zu nähern.

Kurz alle Versuche liefern übereinstimmende Resultate, welche sich durch die Theilung der Base zwischen den beiden vorhandenen fetten Säuren und die Bildung saurer Salze erklären lassen. In gleicher Weise erklärt sich auch durch die Entstehung saurer (einfacher oder doppelter) Salze, welche bei Abwesenheit von Wasser glatt von Statten geht, die Verdrängung der Ameisensäure durch die Essigsäure in den wasserfreien Formiaten bei den Versuchen von LESCOEUR (vergl. C.-Bl. 1875. 213). Sowohl bei Gegenwart als auch bei Abwesenheit von Wasser wird der Gang der Erscheinung durch die Bildung der sauren Salze bestimmt, weil diese zu einer Wärmeentwickelung Veranlassung giebt, welche grösser ist, als die der übrigen Reactionen. Die Erklärung der beobachteten Erscheinungen ist daher genau übereinstimmend mit derjenigen, welche Vf. früher für die Verdrängung der Schwefelsäure aus den alkalischen Sulphaten durch Chlorwasserstoff- und Salpetersäure gegeben hat; diese Verdrängung findet sowohl bei Abwesenheit als auch bei Gegenwart von Wasser Statt (C.-Bl. 1872. 745.)

Aber bei den sauren Salzen der fetten Säuren, sowie bei den zweifach schwefelsauren Salzen muss man die Umstände in Erwägung ziehen, welche eine theilweise Zersetzung derselben zur Folge haben. Wären die sauren fettsauren Salze sowohl dem Wasser gegenüber als auch unter dem Einflusse der Destillation absolut beständig, so würde sich ihre Bildung in allen Fällen vollständig vollziehen und die Theilung der Base würde genau nach sehr einfachen Aequivalentverhältnissen statthaben. Aber diese sauren Salze sind ebensowohl wie die zweifach schwefelsauren Salze und selbst in noch etwas höherem Grade unter den genannten Umständen zersetzbar. Da nun der Einfluss der sauren Salze auf die Reaction von der Menge abhängt, in welcher sie unter den Versuchsbedingungen entstehen und bestehen können, so stellen sich hier gewisse complicirte Gleichgewichtsbedingungen her, deren Princip hiermit angedeutet ist. Diese Gleichgewichtsbedingungen werden durch die Temperatur u. durch die Entstehung gewisser bestimmter Hydrate ebenso modificirt, wie dies Vf. früher bei der gegenseitigen Verdrängung der Wasserstoffsäuren (C.-Bl. 1873. 681) ausgeführt hat, und sie eben regeln die reciproken Verdrängungen der Fettsäuren bei der Destillation. (C. r. 80. 700.)

## Kleine Mittheilungen.

**Die Salicylsäure und ihre Verwendung in der Technik und Medicin**, nach Mittheilungen der chemischen Fabrik auf Actien (vormals E. SCHERING) in Berlin. Die werthvollen Eigenschaften der Salicylsäure, in neuester Zeit durch verschiedene Forscher klar gelegt, sichern diesem Körper eine bedeutende Zukunft, sowohl für die Technik wie für die Medicin; eine kurze Darlegung der Eigenschaften und Anwendungen der Salicylsäure dürfte daher geeignet sein, die Aufmerksamkeit auf dieses noch viel zu wenig bekannte Präparat zu lenken.

Die Salicylsäure ist von schwach gelblicher Färbung, pulverig, krystallinisch oder nadelförmig, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich u. schmilzt bei 159°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie unzersetzt, bei raschem dagegen zerfällt sie in Carbolsäure und Kohlensäure.

Letztere Eigenschaft und die Erfahrung, dass sich die Salicylsäure umgekehrt leicht aus Carbolsäure und Kohlensäure zusammensetzen lässt, liessen KOLBE vermuthen, dass sie ähnlich der Carbolsäure Gährungs- und Fäulnissprocesse aufhält oder ganz verhindert, und dass sie überhaupt antiseptisch wirkt.

Diese Vermuthung hat sich nun durch die Untersuchungen von KOLBE, KNOP, NEUBAUER, THIERSCH etc. vollständig bestätigt.

Ueberall bietet die Salicylsäure nicht nur einen vollkommenen Ersatz der Carbolsäure, sondern sie hat vor dieser auch die Eigenartigkeit voraus, durch Geruchlosigkeit, süsslichen Geschmack u. dadurch, dass sie äusserlich und innerlich angewendet auf den menschlichen Organismus selbst in ziemlich erheblichen Dosen unschädlich sich erweist, auch dort angewendet werden zu können, wo dies bei der Carbolsäure (wegen ihres Geruches und ihrer differenten Eigenschaften) sich von selbst verbot. Es lässt sich danach schon jetzt voraussehen, dass die Salicylsäure ganz besonders wichtig

zu werden verspricht beim Conserviren von Eiern, Fleisch, Früchten und Fruchtsäften, Compots, Getränken, medicinischen Essenzen, Arzneien, Tinten, Farbextracten etc., überhaupt von allen dem Verderben und Verschimmeln ausgesetzten organischen Substanzen. In der Chirurgie hat die Salicylsäure ebenfalls Eingang gefunden und bewährt sie sich als ein desodorisirendes und Fäulniss verhinderndes Mittel.

Um Anhaltepunkte für die zur Verwendung kommenden Mengen der Salicylsäure zu geben, sei Folgendes bemerkt. Nach NEUBAUER's Versuchen genügen 100 Grm. Salicylsäure, um in 1000 Lit. Most die Gährung vollständig zu sistiren. Derselbe Autor empfiehlt, die Weinfässer durch Ausschwenken mit einer ganz verdünnten Salicylsäurelösung gegen jede Schimmelbildung im Innern zu schützen, sowie durch geringe Zusätze von Salicylsäure zum Weine die Hauptursache der Weintrübungen, die Nachgährung zu beseitigen.

Ebenso steht nach NEUBAUER zu erwarten, dass sich sämmtliche Weinkrankheiten, die durch Pilsbildung eingeleitet werden, durch Salicylsäurezusatz werden verhindern lassen.

Nach KOLBE reichen 0,5 Grm. Salicylsäure hin, um die durch 5 Grm. Bierhefe bewirkte in Fluss befindliche Gährung von 120 Grm. Zucker in 1 Lit. Wasser gelöst aufzuheben. Diese Angaben dürften einen Anhalt geben für die Zusatzmenge der Salicylsäure bei der Fabrication von Champagner, sowie zu den Exportbieren und Fruchtsäften. K. schlägt ferner vor, das Trinkwasser der Seeschiffe, besonders auf längeren Seereisen, durch einen kleinen Zusatz von Salicylsäure (im Maximum von 1 auf 20,000 Wasser) vor dem Verderben zu schützen, resp. die Spundlöcher der Wasserfässer mit salicylirter, d. h. mit einer Lösung von Salicylsäure getränkter Baumwolle zu bedecken, um die Luft zu filtriren.

KOLBE empfahl ferner frisches Fleisch mit Salicylsäure einzureiben, um es so wochenlang frisch zu erhalten; vor dem Gebrauche ist die Salicylsäure einfach abzuwaschen.

Frische Milch mit 0,04 p. c. Salicylsäure vermischt und bei 18° im offenen Gefässe stehen gelassen, gerann 36 Stunden später, als die daneben gestellte gleiche Menge Milch, welche keine Salicylsäure enthielt.

Zu bemerken ist hierbei, dass nach KOLBE's Untersuchungen nur die freie Salicylsäure, aber nicht ihre neutralen Salze, conservirend wirkt.

In der Medicin findet die Salicylsäure unter Anderem Verwendung als Zahntinctur (nach K's. Vorschlag in alkoholischer, mit Gaultheriaöl parfümirter Lösung), welche, in kleiner Menge in lauwarmem Wasser vertheilt, ein vorzügliches Mundwasser zur Reinhaltung der Zähne und des Mundes liefert. Gleichfalls kann ein mit Salicylsäure versetztes Zahnpulver hergestellt werden. Ferner hat sich die Salicylsäure als vortreffliches Mittel bewährt, riechendem Fussschweisse den üblen Geruch zu nehmen, ohne den Schweiss selbst zu unterdrücken, und kann dazu ein Streupulver aus Salicylsäure, Talk, pulverisirter Seife und Stärke verwendet werden. Dieses Salicylsäure-Streupulver giebt dem Fusse auch eine angenehme Weiche und wird besonders Fussreisenden und auf dem Marsche befindlichen Soldaten von Wohlthat sein.

Auf noch nicht gereinigten Quetschwunden und auf schorfenden Krebsflächen als Pulver, für sich oder mit Stärkemehl versetzt, aufgestreut, zerstört die Salicylsäure nach THIERSCH für längere Zeit die Fäulnissgerüche, ohne nennenswerthe entzündliche Erscheinungen hervorzurufen. In Lösung von 1 Thl. Salicylsäure, 8 Thln. phosphorsaurem Natron und 50 Thln. Wasser begünstigt sie die Ueberhäutung von Granulationsflächen. Bei blutigen Operationen liess THIERSCH die Wunde unter einem Sprühregen von Salicylsäure in Wasser (1 : 300) halten und verband mit Wundwatte, die mit ebensolcher Lösung durchtränkt worden war.

Nach FEHLING wird die Salicylsäure in der Leipziger gynäkologischen Klinik ausschliesslich an Stelle der Carbolsäure verwendet. Zur Desinfection der Hände, zu Vaginaldouchen, Bestreuen der Ulcera puerperalia etc. und zwar in Lösungen von 1 : 300 bis 1 : 900, oder als Pulver, gemischt mit Amylum im Verhältnisse von 1 : 5. Da die Salicylsäure sich auch in fetten Oelen auflöst, so wird sie gleich der Carbolsäure auch zu Lister'schen Verbänden geeignet sein.

Als Arzneimittel für innerlichen Gebrauch scheint die Salicylsäure bis jetzt noch wenig benutzt worden zu sein, und doch verspricht dieselbe wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften bei allen Blutkrankheiten, speciell bei solchen, welche durch Contagien erzeugt sind, ein Heilmittel zu werden, und bei Diphtheritis, Scharlach, Masern, Pocken, Syphilis, Dissenterie, Typhus, Cholera etc. zu versuchen sein. KOLBE konnte ohne Nachtheil für die Verdauung, oder überhaupt den Gesundheitszustand 1—1,25 Grm. Salicylsäure täglich (in wässeriger Lösung oder in Liqueur) einnehmen. In fester Form die Salicylsäure innerlich zu geben empfiehlt sich nicht, da sie dann die Schleimhaut des Mundes und Magens angreifen würde; WUNDERLICH empfiehlt eine Emulsion aus 1 Grm. Salicylsäure, 20 Grm. Oleum Amygdalar. dulc., 10 Grm. Gummi arab., welchem Gemische dann noch 25 Grm. Syrup. Amygdalar. und 45 Grm. Aq. Flor. Aurantii zugesetzt werden.

Es bleibt, vorbehaltlich weiterer Mittheilungen, für jetzt nur noch zu bemerken übrig, dass gegenwärtig, besonders auch von ärztlicher Seite, vielfache Versuche mit der Salicylsäure und einzelner ihrer Verbindungen angestellt werden, und zwar werden jetzt schon in der oben genannten Fabrik verkauft: salicylsaures Zink, ein sehr gut krystallisirendes, in Wasser ziemlich nicht lösliches Salz, und salicylsaures Chinin, ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher, nicht krystallisirbarer Körper.

Die Salicylsäure selbst hält die Fabrik sowohl in Form eines reinen krystallinischen Pulvers, als auch sublimirt, in prachtvollen seidenglänzenden Krystallnadeln vorräthig. Letztere ist freilich, da ihre Darstellung mit grossem Verluste an Substanz verbunden, wesentlich theurer als die krystallinische Salicylsäure. (Mittheil. der chem. Fabrik auf Actien.)

## Technische Notizen.

**Hohofen-Explosionen**, von W. Acheson. Explosionen bei Hohöfen durch Gas sind so allgemein geworden, dass sie bei den Hohofenbesitzern beständige Befürchtungen erregen, und das können sie auch wirklich; denn wenn schon die Zerstörung des Eigenthumes schrecklich ist, so kommen dazu noch häufig Verluste von Menschenleben. Die hohe Temperatur im Herde der nach neuer Methode eingerichteten grossen Hohöfen, die grosse Quantität des darin enthaltenen geschmolzenen Gutes und die gesteigerte Höhe der Schächte sind Gründe für die erhöhte Neigung zu Gas-Explosionen, und die grossen Röhren zur Leitung der heissen Luft vom Reservoir zu den Düsen, von 15—24 Zoll im Durchmesser, geben dem Gase noch mehr Gelegenheit, seinen Weg rückwärts vom Hohofen zu dem Luftbehälter oder zum Maschinenraume zu finden, wo die Explosion gewöhnlich vor sich geht, obgleich sie auch in einigen Fällen, von dem heissen Winde erzeugt, herbeigeführt wurde. Jeder Hohofenbesitzer weiss, was die Veranlassung zu diesen Explosionen ist (nämlich Wasser im Hohofenherde), und so sollten sie auch alle wissen, wie sie sich gegen solche Unglücksfälle schützen können. Es giebt drei einfache Regeln, bei deren genauer Beobachtung in 100 Fällen, wo Wasser in den Herd kommt, 99 Mal die Gefahr verhütet werden wird.

1. Man sehe auf gute Aufseher.

2. Man richte ein geeignetes Luftventil vor, welches sich in der Heiss-Luftröhre mit Leichtigkeit bewegen lässt und zwar nahezu da, wo die Röhren, welche den heissen Luftstrom zu den Düsen leiten, abzweigen. Das schnell zu schliessende Ventil muss, so viel als möglich, besonders nahe dem Punkte angebracht sein, wo der beständige Luftstrom aufhört, wodurch der Rückschlag des Gases durch die Gebläseröhre verhütet wird; oder es muss jede Düse mit einem solchen Ventile versehen werden. Das Beobachtungsloch, durch welches man in die Düse sehen kann, sei stets gut geputzt und werde geöffnet, sobald das Gebläse abgestellt ist. Der geeignetste und sicherste Weg ist, das Späheloch zu öffnen, ehe das Gebläse zu wirken aufhört; dann schliesse man das Luftventil und alles im Hohofenherde eingeschlossene Gas wird frei durch das Späheloch austreten.

3. Wo eine geschlossene Gicht in Anwendung steht, sehe man immer nach, dass der Gichtdeckel geöffnet wird, wenn das Gebläse abgestellt ist, und lasse die Gicht offen, bis der Betrieb des Gebläses wiederum beginnt. Um in dieser Beziehung recht sicher zu sein, muss eine kleine Glocke auf der Gicht angebracht werden, und zwar mit einem Drahte versehen, der nach unten an der Front des Gewölbes gezogen werden kann, so dass der Aufseher dem Aufgeber ein Zeichen zu geben im Stande ist, wenn die Gicht geöffnet werden muss, zu derselben Zeit, wo der Maschinenwärter das Zeichen giebt, das Gebläse in Stillstand zu versetzen, oder, wenn es auch nur auf kurze Zeit abgestellt ist. Im Falle eine offene Gicht besteht, ist diese dritte Maassregel unnöthig.

Was der Vf. hier als einfache Maassregeln hingestellt hat, ist leicht zu befolgen und wird keine besondere Verausgabung veranlassen, mit Ausnahme der Einrichtung eines Ventiles. Es giebt eine grosse Menge Oefen, die mit allen diesen Vorsichtsmaassregeln nicht versorgt sind und die keine Mittel haben, die Heiss-Luftröhre zu verschliessen; auch werden die Eigenthümer dieser Oefen vielleicht die Nothwendigkeit dieser Einrichtungen nicht früher anerkennen, bis sie in dieser Hinsicht eine unangenehme Erfahrung gemacht haben. (Engin. and Min. Journ. 17. Nr. 7; B.- und H.-Ztg. 33. 178.)

**Ueber die Verunreinigung der Flüsse durch Abflusswässer aus Färbereien, Zeugdruckereien, Bleichereien u. deren Verhütung.** Antwort eines engl. Fachmannes auf eine bezügl. Anfrage seitens der Society of arts. Der betr. Fachmann sagt: „Die beste Antwort auf die Anfrage ist eine Beschreibung meiner Einrichtung zur Verhütung des Uebelstandes. Ich betreibe das Geschäft eines Zeugdruckers, das im Bleichen, Drucken, Färben und Appretiren von Calico besteht. An dem Flusse oberhalb meiner Fabrik befinden sich Schwarzdruckereien und mehrere Bleicherei-Etablissements. Der Fluss wird bei mir zum Theil in ein Reservoir abgeleitet, dort klären gelassen u. dann filtrirt. 10—15 Mill. Lit. werden jeden Tag filtrirt. Das Wasser ist nach dem Filtriren nicht weicher, aber farblos. Es wird ohne weiteres bei Bleicherei- und Färbereiprocessen angewendet. Das Wasser, nachdem es durch diese Operationen verunreinigt worden ist, wird gesammelt und in 3 verschiedene Reservoirs geleitet. Das eine Behältniss nimmt alle Farbflüssigkeiten aus Krapp, dessen Derivaten und Alizarin auf. Da ich glaube, dass wohl jede grössere Druckfabrik diese Rückstände benutzt oder verkauft, so ist es wohl kaum nöthig, darüber weitere Details zu geben. (Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

June 19

No. 20. **Chemisches** 19. Mai 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Untersuchungen über das Absorptionsvermögen der Ackererden, von J. Frey. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen. (Schluss aus vor. Nr.)

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**J. Hann,** Ueber die *Veränderlichkeit der Tagestemperatur.* In dieser Abhandlung wird zum ersten Male die Veränderlichkeit der Temperatur von einem Tage zum anderen durch Zahlenwerthe für 90 auf beiden Hemisphären unter den verschiedensten Klimaten gelegene Orte dargestellt. Es wurde berechnet: Die mittlere interdiurne Veränderlichkeit in den einzelnen Monaten, die Wahrscheinlichkeit einer Wärmeänderung von einer bestimmten Grössenclasse (Intervall 2° C.), die Häufigkeit einer Temperaturdepression von 5° C. und darüber, die Wahrscheinlichkeit eines Umschlages der Aenderungen (Uebergang vom Steigen zum Fallen und umgekehrt), das Verhältniss der Häufigkeit der Erwärmungen zu den Erkaltungen, alle diese Elemente ebenfalls nach Monatmitteln. Es zeigte sich, dass im Allgemeinen die letztgenannten Berechnungsmethoden nur wenige neue Ergebnisse liefern, welche nicht schon aus der einfachen mittleren Veränderlichkeit abgeleitet werden können. Die mittlere Veränderlichkeit der Temperatur erreicht ihre Maximalwerthe auf den beiden Continenten der nördlichen Hemisphäre, im nördlichen Amerika und in Westsibirien. Es zeigt sich keine einfache Abhängigkeit von der geographischen Breite und von der Entfernung vom Meere, indem die Veränderlichkeit in Amerika wie in Asien gegen den Pol hin wieder abnimmt, und die Orte des Seeklimas der südlichen Hemisphäre eine sehr grosse Veränderlichkeit der Temperatur zeigen. Dieselbe nimmt ferner mit der Höhe zu, und tritt an den Ostküsten intensiver auf als an den Westküsten. Was den jährlichen Gang der Veränderlichkeit betrifft, so erreicht dieselbe an den meisten Orten im Winter ihr Maximum, im Spätsommer ihr Minimum. Die Orte der südlichen Hemisphäre (durchweg der Subtropenzone angehörig) haben aber das Maximum im Frühjahre und Sommer, das Minimum im Herbst. Im mittleren Europa fällt das Minimum auf den October. Hier, wie an vielen anderen Orten macht sich nach einem secundären Minimum im Vorfrühlinge ein zweites Maximum im Juni und Juli oder im Mai und Juni sehr bemerklich. Sehr charakteristisch ist in Russland und Westsibirien das (secundäre) April-Minimum und das überall so deutlich ausgeprägte (secundäre) Mai-Maximum. Von den europäischen Küsten bis Ostasien hinüber lässt sich dieser secundäre Scheitel der Curve des jährlichen Ganges erkennen. Im Osten und Inneren Amerika's ist derselbe nicht vorhanden, der Uebergang erfolgt regelmässig von einem Winter-Maximum zu einem Spätsommer-Minimum. Die Wahrscheinlichkeit des Eintretens einer Temperaturänderung bestimmter Grösse in verschiedenen Klimaten dürfte für Aerzte von ätiologischem Interesse sein, wobei aber immer zu berücksichtigen bleibt, dass es nicht die Grösse der Aenderung allein ist, welche hier in Betracht kommt, sondern besonders die Temperatur, bei welcher die Aenderungen stattfinden, von Wichtigkeit ist. Die Wahrscheinlichkeit eines Ueberganges vom Steigen zum Fallen (im Betrage von wenigstens 2° C.) und umgekehrt ist kleiner als die der Fortdauer derselben Aenderung. Die Erkaltungen treten rascher ein, als die Erwärmungen, oder mit anderen Worten, der aufsteigende Theil der Temperaturcurve ist weniger steil als der absteigende. Das Verhältniss der positiven Aenderungen zu den negativen ist auch im Jahresmittel an allen



O'

Orten grösser als die Einheit, nur an 3 von den berechneten 25 Stationen gleich derselben. Zum Schlusse werden die Besonderheiten jeniger Orte besprochen. (Wien. Anzeiger 1875. 88.)

**V. v. Lang**, Versuche, um die Aenderung des *Drehungsvermögens des Quarzes* durch die Temperatur zu ermitteln. Die Versuche wurden nach der bekannten Broch'schen Methode unter Zuhülfenahme eines Spectralapparates ausgeführt, nur musste dieses Verfahren insofern geändert werden, als die Beobachtungen nicht bei Sonnenlichte ausgeführt werden konnten. Es wurde daher zuerst das Fadenkreuz des Spectralapparates entweder auf die Lithium- oder Natrium- oder Thallium-Linie eingestellt, hierauf aber ein continuirliches Spectrum erzeugt durch einen Argand-Gasbrenner oder durch Drummondlicht. Letzteres war zu den Beobachtungen an dem Orte der Lithiumlinie nothwendig, da das Spectrum des Leuchtgases im Rothen nicht weit genug reicht. Das Resultat der Versuche ist, dass die Zunahme des Drehungswinkels mit der Temperatur für verschiedene Farben proportional dem ursprünglichen Drehungswinkel ist, so dass man die Drehung $\delta$ einer Quarzplatte bei $t$°C. aus dem Drehungswinkel $\delta_0$ derselben bei 0° nach der Formel

$$\delta = \delta_0 (1 + 0{,}000149\, t)$$

findet, wobei der wahrscheinliche Fehler des Coëfficienten von $t$ nur $\pm 0{,}000003$ beträgt. Wollte man den Drehungswinkel haben, bezogen immer auf dieselbe Quarzdicke, so würde letztere Formel werden $\delta = \delta_0 (1 + 0{,}000141\, t)$. (Wien. Anz. 1875. 86.)

## 3. Anorganische Chemie.

**G. Krause**, Ueber die *Zersetzbarkeit des Chlormagnesiums*. Das Salz $MgCl_2.6H_2O$ ist keineswegs so leicht zersetzbar, wie man annimmt. Es besitzt im Gegentheile eine grosse Hartnäckigkeit, welche eine gänzliche Zerlegung in Salzsäure u. Magnesia kaum gestattet. (Pol. J. 215. 457.)

**R. Böttger**, *Benutzung des Magnesiumstaubes für chemische Zwecke*. Wegen seines stark ausgeprägten elektropositiven Charakters ist das pulverförmige Magnesium als ein ausgezeichnetes Reductionsmittel sehr zu empfehlen, insbesondere wenn es sich darum handelt, aus Metallsalzen die metallischen Grundlagen in feinster Pulvergestalt auszuscheiden. Fügt man solch' pulverförmiges Magnesium zu einer Auflösung von Kupferchlorid, Goldchlorid, Zinkchlorid etc., so sieht man beim schwachen Erwärmen, ja in den meisten Fällen schon bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur, unter stürmischer Entwickelung von Wasserstoffgas die Metalle sich in schwammartigem Zustande abscheiden. (Jahresber. d. physik. V. zu Frankf. a. M. 1873/74. 25.)

**Ch. Jezler**, Ueber *Regeneration des Braunsteines*. Vf. hat gefunden, dass ein Calciumdimanganit existirt, $2MnO_2 + CaO$, welches sich am vortheilhaftesten bei der Regeneration des Braunsteines erweist. Um dieses darzustellen, verfährt man folgendermaassen. Reine Manganchlorürlösung wird mit nicht zu dünner Kalkmilch gefällt; von der zur Fällung nöthigen Menge die Hälfte, oder um ein Geringes mehr, zugesetzt, der Niederschlag nach dem Absetzenlassen von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt und über einer Unterlage von Sand auf Filtrirpapier ausgebreitet. Sobald sich der Niederschlag vom Papier leicht ablösen lässt, wird er gesammelt, unter fleissigem Umarbeiten und Zusatz des verdampften Wassers dauernd einer Temperatur von 30—40° ausgesetzt. Ist durch Sauerstoffaufnahme die Masse schwarz geworden, so wird der grösste Theil des Chlorcalciums ausgewaschen, dann die Oxydation bei hoher Temperatur folgen gelassen und wiederholt durch Sauerstoffbestimmungen gemessen. Nach vollendeter Oxydation kann jeder Rest von Chlorcalcium ausgezogen werden. Nimmt man die erste Oxydation in flüssiger Form der Masse vor, so tritt ein Moment ein, wo der erst flockige und voluminöse Niederschlag dicht wird; dann ist auch das Chlorcalcium leicht zu entfernen. Immer ist aber darauf zu achten, dass durch das Auswaschen nicht zu früh Kalk ausgezogen wird, denn nur das richtige Mangan-Kalkverhältniss lässt ein hochgradiges Dimanganit erwarten. Das Product ist ein oft mehr braunes, oft mehr schwarzes Pulver.

Nach dem beschriebenen Processe regenerirter Braunstein ist selbstverständlich für Darstellung von Chlor ein ganz ausgezeichnetes Material, nicht allein weil er in Beziehung auf Salzsäureverbrauch denjenigen besten natürlichen Braunsteinen, welche in grosser Menge zu haben sind, gleichkommt, sondern namentlich, weil er den grössten Theil des Chlors mit kalter Salzsäure entwickelt und der Entwickler nur am Ende der Operation mässig erwärmt zu werden braucht. Pulverförmiger regenerirter Braunstein kann durch Zusatz von einigen Procenten halboxydirter Masse, welche noch nicht erhitzt war u. Chlorcalcium enthält, zu Kugeln geformt werden, welche nach dem Trocknen Festigkeit besitzen, vielleicht gegen pulverförmiges Product Vortheil bieten. (Pol. J. 215. 446.)

## 4. Organische Chemie.

**Ad. Lieben**, Ueber die *Synthese von Alkoholen* mittels gechlorten Aethers. An ältere Versuche (C.-Bl. 1874. 547) anknüpfend, hat Vf. durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräther zweifach äthylirten Aether, d. i. einen *Hexyläthyläther* und daraus *Hexylalkohol* dargestellt. Die auffallendste Thatsache, die sich beim Studium dieses Alkohols ergab, war die, dass er bei der Oxydation Essigsäure und Buttersäure lieferte, während man nach der bekannten chemischen Constitution des Dichloräthers einen synthetischen Hexylalkohol erwarten musste, der sich zu Propionsäure oxydiren würde. Daraus folgt, dass bei irgend einer der aufeinander folgenden Reactionen eine Atomumlagerung, oder vielmehr, wie der Vf. glaubt, eine Hexylenabspaltung stattgefunden hat. Indem das Hexylen neue Verbindungen eingeht und dabei andere Körper liefert als diejenigen sind, aus deren Zerlegung es hervorging, wird dieselbe Wirkung wie durch eine Atomumlagerung hervorgebracht. Liebig glaubt, dass andere bisher noch unaufgeklärte Fälle sogen. Atomverschiebungen in ähnlicher Weise zu erklären seien. (Wien. Anz. 1875. 90.)

**R. Fittig** und **A. Prehn**, Ueber die *aus der Mesaconsäure entstehende Crotonsäure.* Bei der Fortsetzung der vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 151) beschriebenen Versuche hat sich ergeben, dass man durch Erhitzen von reiner Mesaconsäure mit conc. Salzsäure und Behandeln des Productes mit Natronlauge durchaus dieselbe Crotonsäure wie aus der Citracons. erhält. Diese Thatsache hat in den Vff. den Zweifel angeregt, ob die gechlorten Brenzweinsäuren, welche man aus Citraconsäureanhydrid und aus Mesaconsäure erhält, wirklich verschieden von einander sind. (Swarts unterscheidet bekanntlich die Citra- und Mesachlorbrenzweinsäure von einander). Die Untersuchung der Vff. hat indess ergeben, dass das Product aus Citraconsäureanhydrid und Salzsäure unmöglich nur aus Citrachlorbrenzweinsäure bestehen kann; es muss auf jeden Fall auch Mesachlorbrenzweinsäure enthalten, ja die Vff. sind sehr geneigt zu glauben, dass die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure der Vereinigung mit Salzsäure vorangeht und man auch bei Anwendung von Citraconsäure nur Mesachlorbrenzweinsäure erhält. (Ber. Chem. Ges. 8. 359.)

**J. H. van't Hoff**, Bemerkung zu der Arbeit von Petrieff über die *Dibrommalonsäure*, C.-Bl. 1874. 311. (Ber. Chem. Ges. 8. 355.)

**E. Reichardt**, *Darstellung der Harnsäure aus Guano.* Die im Handel vorkommenden Guanosorten enthalten sehr verschiedene Mengen von Harnsäure. Daher ist es gerathen, zuvor wenigstens quantitativ auf die Anwesenheit und Menge derselben zu prüfen. Man kocht eine Probe mit Natronlauge, filtrirt und übersättigt das Filtrat mit Säure, worauf sich nach einigem Stehen die Harnsäure vollständig ausscheidet und eine approximative Schätzung gestattet. Zur Beseitigung des phosphorsauren Kalkes behandelt man den Rohguano zuerst mit verdünnter Salzsäure, filtrirt und erwärmt dann den gut ausgewaschenen Rückstand mit Natronlauge im Ueberschusse, filtrirt von Neuem und fällt die Harnsäure aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure aus. Hierbei lassen sich schon viele der färbenden Substanzen, Humusstoffe beseitigen, indem man vorsichtig die Säure zugiebt u. die zuerst fallenden Humuskörper entfernt; indess erscheint auch die Säure selbst immer gefärbt. Eine Entfärbung durch Knochenkohle empfiehlt sich nicht, dagegen gelingt die Reinigung weit besser durch fractionirte Fällung mit Salzsäure. Zu diesem Zwecke versetzt man die heisse alkalische Lösung unter Umschwenken, am besten in einem Glascylinder, so lange mit Salzsäure, bis sich die ersten Spuren eines bleibenden Niederschlages zeigen; man rührt oder schwenkt nun noch einige Male tüchtig um und filtrirt dann. Ist das Durchlaufende noch gefärbt, so fügt man von Neuem einige Tropfen Salzsäure zu, schüttelt um und filtrirt und wiederholt dies so lange, bis das Filtrat hellgelb erscheint. Man fällt nun sofort mit Salzsäure im Ueberschusse, sammelt den rein weiss erscheinenden Niederschlag auf einem Filter, wäscht sehr gut aus und trocknet. 100 Grm. roher Harnsäure zur Hälfte mit Knochenkohle, zur Hälfte nach der vorbeschriebenen Methode gereinigt, lieferten je 6 Grm. eines schwach gelblich gefärbten Präparates; aber während auf die erste Weise 900 Grm. Knochenkohle verbraucht wurden, genügte nach der anderen eine nur einmalige Filtration, um die Huminkörper gänzlich zu entfernen. Zur Controle wurde das auf dem Filter Zurückbleibende nochmals mit Natronlauge ausgekocht, dann abfiltrirt und mit Salzsäure gefällt; es zeigte sich auch nicht der geringste Niederschlag. (Arch. Pharm. [3] 7. 323.)

**R. Fittig** und **E. Mager**, Beiträge zur Entscheidung der *Stellungsfrage in der aromatischen Gruppe.* Untersuchungen über Orthobromphenol, Orthodioxybenzol, Metabromnitrobenzol, Metabromanilin, Metabromphenol, Metadioxybenzol. Aus denselben ergiebt sich, dass das Schmelzen mit Kalihydrat ein vollständig ungeeignetes Mittel ist, um Aufschluss über die Zusammengehörigkeit isomerer aromatischer Verbindungen zu erhalten. Alle drei in ihren Eigenschaften so sehr verschiedenen Bromphenole liefern mit schmelzendem Kalihydrate als Hauptproduct Resorcin, beim Parabromphenol konnten die Vff. kein anderes Oxydationsproduct nachweisen, beim Ortho- u. Metabromphenol entsteht daneben

aber Brenzkatechin. Die Eigenschaften der von den Vff. untersuchten Verbindungen sind folgende:

| | Ortho- | | Meta- | | Para- | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Schmelzp. | Siedep. | Schmelzp. | Sdp. | Schmelzp. | Sdp. |
| Bromnitrobenzol | 41—41,5° | 261° | 56° | 256,5° | 127° | 255—256° |
| Bromanilin | 31—31,5° | 223° | 18° | 251° | 63° | nicht unzersetzt destillirbar |
| Bromphenol | flüssig | 194—195° | 32-33° | 236-236,5° | 63—64° | 238° |

(Ber. Chem. Ges. **8**. 362.)

**P. Jannasch**, Ueber ein neues, mit dem Durol isomeres flüssiges *Tetramethylbenzol* (*β-Tetramethylbenzol*). Ein solches hat Vf. aus Brommesitylen durch Erhitzen desselben mit Jodmethyl und Natrium erhalten in Form eines flüssigen, schwach und angenehm aromatisch riechenden Kohlenwasserstoffes, welcher bei 192—194° siedete. (Ber. Chem. Ges **8**. 355.)

**C. Liebermann** und **F. Palm**, Ueber *Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Abkömmlingen der Pikrinsäure*. Um die Frage nach dem Wirkungswerth des Hydroxyls der Pikrinsäure zu entscheiden, kann man wegen der überaus leichten Zerlegbarkeit der Pikrinsäurekohlenwasserstoffe in ihre näheren Bestandtheile nicht an einen Austausch des Hydroxyls in den fertigen Verbindungen denken. Die Vff. haben daher versucht, inwieweit hydroxylfreie Abkömmlinge der Pikrinsäure ähnliche Doppelverbindungen zu bilden im Stande sind, und haben ihre Erwartung, auch bei mangelndem Hydroxyl ähnliche Verbindungen entstehen zu sehen, am Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) und am Trinitranilin (Pykramid) bestätigt gefunden. Von jenem wurden die Naphtalinverbindung, $C_{10}H_8.C_6H_2(NO_2)_3Cl$, die Phenanthrenverbindung, $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3Cl$, die Stilbenverbindung, $C_{14}H_{12}.C_6H_2(NO_2)_3Cl$, und die Fluorenverbindung, $C_{13}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3Cl$, dargestellt; von Pikramid zwei Verbindungen: eine mit dem Naphthalin, $C_{10}H_8.C_6H_2(NO_2)_3NH_2$ und eine andere mit dem Anthracen, $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3NH_2$. Diese Verbindungen zeigen im Allgemeinen das Aussehen und die Eigenschaften der entsprechenden Pikrinsäureverbindungen. Nur sind sie weit beständiger als diese. (Ber. Chem. Ges. **8**. 377.)

**C. Liebermann** und **H. Troschke**, Ueber die Einwirkung von *Ammoniak auf Alizarin*. Hierbei bildet sich eine Verbindung $C_{14}H_8NO_3$ nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8O_4 + NH_3 = C_{14}H_9NO_3 + H_2O.$$

Vf. betrachtet dieselbe als das *Alisarinamid* oder *Amidooxyanthrachinon*. Aus den Analysen, welche Strenhouse zu seiner für das Purpurein aufgestellten Formel $C_{28}H_{20}N_2O_{10}$ führten, lässt sich schliessen, dass die Einwirkung des Ammoniaks auf Purpurin im Wesentlichen und in derselben Weise wie beim Alizarin verläuft, so dass nach der Gleichung

$$C_{14}H_8O_5 + NH_3 = C_{14}H_9NO_4 + H_2O$$

*Purpurinamid* oder *Amidodioxyanthrachinon* entsteht. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin entsteht noch ein anderes Product nach

$$C_{14}H_8O_4 + NH_3 = C_{14}H_7NO_3 + 2H_2O,$$

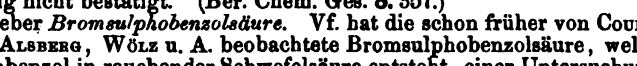
welches die Vff. vorläufig *Alizarinimid* nennen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 379.)

**W. Michler**, Zur Kenntniss der *Mercaptanester*. (Anm. Chem. Pharm. **176**. 177 C.-Bl. 1874. 756.)

**Th. Petersen**, Notiz über *substituirte Phenole*. Mit Bezug auf die von Faust gegebene Berichtigung (C.-Bl. 1874. 629) bemerkt Vf. Folgendes. 1. Die Verschiedenheit des Dinitrochlorphenols von 114° Schmelzpunkt von den beiden wohlbekannten Dinitrochlorphenolen muss er durchaus aufrecht erhalten. 2. Er hebt ausdrücklich hervor, dass die von ihm und Bähr-Predari gemachte Angabe, das erhaltene Chlorphenol liefere in der Kalischmelze Hydrochinon und Resorcin, nicht irrthümlich, wie Faust behauptet, sondern durchaus richtig ist. 3. Das, was Vf. mehrfach über Unzuverlässigkeit mancher Uebergänge, welche auf dem Schmelzwege erzielt werden, bemerkte, hat durch die neuesten Versuche in dieser Richtung von Demole u. A. ebenfalls vollkommene Bestätigung gefunden. Seine Schlussfolgerungen, Resorcin könne nur 1,3 und Hydrochinon 1,4 sein, sind bekanntlich über ein Jahr lebhaft bekämpft worden. 4. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das bei 41° schmelzende Chlorphenol, dessen 1,4-Stellung wohl kaum mehr zweifelhaft sein kann, erhielt Vf. mit Bähr-Predari zwei Sulphosäuren, deren aus Wasser krystallisirte Kaliumsalze so charakteristisch und verschieden von einander sind, dass von nur einer Chlorsulphosäure hier nicht die Rede sein kann; das eine mit zwei Mol. Wasser wie das nicht gechlorte sogenannte metasulphosaure Kalium und diesem sehr ähnlich krystallisirend, das zweite, übrigens in weit geringerer Menge auftretende wasserfrei wie das sogenannte phenolparasulphosaure Kalium. Beide gaben in der Kalischmelze Pyrogallussäure, mit concentrirter Salpetersäure aber ein und dasselbe Dinitrochlorphenol von 81° Schmelzpunkt. Die erstere Reaction erscheint bei der jetzt anerkannten Parastellung des genannten Chlorphenols nicht auffallend, an die zweite können aber einige interessante Bemerkungen geknüpft werden, namentlich: $SO_3$ kann sich unter Umständen von H abspalten, wenn neben

$NO_2$ für H eintritt, oder bei Eintritt von $NO_2$ und Austritt der Sulphogruppe braucht ersteres nicht unbedingt an Stelle der letzteren zu treten. Die Gruppe $NO_2$ ist eben so sehr geneigt ganz bestimmte Plätze im Benzol einzunehmen in ebenfalls bestimmter Anzahl, dass daneben $SO_3$ von H unter Umständen einfach weicht. Vf. macht hierauf aufmerksam, weil frühere Bemerkungen über diesen Gegenstand wenig beachtet worden sind. 5. Bei seiner früheren Aufstellung der drei Reihen disubstituirter Benzolkörper hatte Vf. die für die Benzolcarbonsäure übliche Bezeichnungsweise adoptirt. Inzwischen ist der Fittig'sche Vorschlag, für 1,2 Ortho, für 1,3 Meta und für 1,4 Para zu sagen, ziemlich allgemein in Gebrauch gekommen und auch er nimmt denselben gern an. (Anm. Chem. Pharm. **176**. 186.)

**R. Fittig** und **C. Hempel**, Ueber die *Terpenylsäure*, ein neues Oxydationsproduct des Terpentinöles. Die C.-Bl. 1875. 179 erwähnte Säure, welche bei der Oxydation des krystallisirten Terpins mit chroms. Kalium und verdünnter Schwefelsäure entsteht, ist nach der Formel $C_8H_{12}O_4$ zusammengesetzt. Die Vff. nennen sie Terpenylsäure. Sie ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in farblosen, strahlig vereinigten Blättern mit 1 Mol. Krystallwasser; Schmelzp. 90°; sie ist einbasisch und dadurch charakterisirt, dass fast alle ihre Salze in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Selbst die ziemlich conc. Lösung ihres Ammoniumsalzes giebt mit keinem der gewöhnlichen Metallsalze eine Fällung. Nach den Untersuchungen von Oppenheim ist man berechtigt, das Terpin als einen zweisäurigen Alkohol aufzufassen. Es lag danach die Vermuthung nahe, dass die Terpenylsäure zu dem Terpin und Terpentinöle in der durch die folgenden Formeln ausgedrückten Beziehung stehen könnte:



Terpentinöl | Terpin | Terpenylsäure

Bei der Bildung der Terpenylsäure würde dann durchaus derselbe Vorgang stattfinden, wie bei der Oxydation des Terpentinöles zu Paratoluylsäure. Diese Vermuthung hat sich aber bei näherer Prüfung nicht bestätigt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 357.)

**C. Goslich**, Ueber *Bromsulphobenzolsäure*. Vf. hat die schon früher von Couper, Garrick, Hübner und Alsberg, Wölz u. A. beobachtete Bromsulphobenzolsäure, welche beim Auflösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure entsteht, einer Untersuchung unterworfen. Er nennt sie δ-*Bromsulphobenzolsäure*. Besondere Versuche erwiesen, dass sich bei der genannten Darstellungsweise keine isomeren Säuren bilden. Er hat eine Reihe von Salzen derselben dargestellt. Ferner wurde *Nitrobromsulphobenzolsäure* erhalten durch Eintragen des Bariumsalzes der vorigen Säure in conc. Salpeters., und auch von dieser verschiedene Salze dargestellt. *Amidobromsulphobenzolsäure* gewann man durch Reduction des Ammoniumsalzes der vorhergehenden Säure mit Schwefelammonium, und *Nitroamidosulphobenzolsäure* durch Erhitzen der Nitrobromsulphobenzolsäure mit weingeistigem Ammoniak. Endlich lieferte die Nitroamidosulphobenzolsäure bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, welche, mit absolutem Alkohol zersetzt, in α-Nitrosulphobenzolsäure übergeht. Diese ihrerseits wird durch Reduction mit Schwefelammonium in dieselbe *α-Amidosulphobenzolsäure* übergeführt, welche aus der Nitrobromsulphobenzolsäure nach Ersetzung der Gruppe $NO_2$ durch $NH_2$ und Substitution des Br durch H sich gebildet hatte. (Ber. Chem. Ges. **8**. 352.)

**Jul. Löwe**, Ueber die *Gerbsäure der Myrobalanen* und ihre Identität mit der *Ellaggengerbsäure*. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 44.)

**Jul. Löwe**, Ueber die *Gerbsäure der Dividivi-Schoten* u. deren Beziehung zur Gallussäure. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 35.)

**Jul. Löwe**, Ueber die *Gerbsäure der Knoppern* und ihre Identität mit Gallusgerbsäure. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 46.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**E. Schulze** und **W. Umlauft**, Notiz über den *Asparagingehalt von Lupinenkeimlingen*. Keimpflanzen von Lupinus luteus wurden bei Lichtabschluss in destillirtem Wasser erzogen, bis sie eine Länge von 10—12 Cmtr. erreicht hatten. Unter dem Mikroskope liess sich nach den von Pfeffer angegebenen Methoden in allen Theilen der Pflanzen leicht Asparagin nachweisen. Wenn der ausgepresste Saft auf einem Uhrgläschen mit Alkohol vermischt wurde, schieden sich nach einiger Zeit Asparaginkrystalle aus Die bei gelinder Wärme eingetrockneten Pflanzen zeigten ein eigenthümliches Ansehen: namentlich in dem Gewebe des hypocotylen Gliedes liessen sich kleine weisse Knollen bemerken, die unter der Loupe als aus Krystallen (ohne Zweifel Asparaginkrystallen) zusammengesetzt erschienen. Eine quantitative Bestimmung ergab: durch directes Ausziehen mit Wasser und Krystallisation des Asparagins im Mittel 17,8 p. c., nach R. Sachsse's Methode 19,9 p. c. der Trockensubstanz. Leucin, welches v. Gorup-Besanez im Safte von Wickenkeimen neben Asparagin

aufgefunden hat (C.-Bl. 1874. 266. 360) konnten die Vff. nicht nachweisen. (Landwirthsch. Vers.-St. 18. 1.)

**Al. Schmidt**, Ein Beitrag zur Kenntniss der *Milch*. 1. *Reingewinnung des Caseïns*. Die Darstellung des Caseïns wurde zunächst durch Dialyse versucht: es schied sich dabei im Dialysator als feiner Niederschlag aus, der nur noch eine Spur phosphorsauren Kalk enthielt. Das so erhaltene Caseïn war indessen unlöslich in Natronlauge, in Essigsäure und dem eingedampften Milchdiffusat, war also jedenfalls verändert. Wenn man die Dialyse nicht so lange fortsetzt, dass es zur Ausscheidung von Caseïn kommt, sondern nur etwa 30—36 Stunden andauern lässt, unter häufigem Wechsel der äusseren Flüssigkeit, so erhält man durch Filtriren der inneren Flüssigkeit eine neutral reagirende fast fettfreie Caseïnlösung, die keinen Milchzucker mehr enthält, auch keine löslichen Salze, dagegen Kalk und Magnesiaphosphat. Aus dieser Lösung wird das Caseïn durch Ansäuern gefällt. Die löslichen Salze haben somit keinen Antheil an der Lösung des Caseïns in der Milch. Setzt man die Dialyse noch länger fort, so wird das Caseïn, wie erwähnt, unlöslich, das Diffusat enthält jetzt eine geringe Menge Albumin. Davon befreit, giebt es beim Abdampfen einen bräunlichen Rückstand, der sich stickstoffhaltig erweist und beim Menschen phosphorsauren Kalk und Magnesia hinterlässt. Es geht hieraus hervor, dass das Caseïn durch eine stickstoffhaltige krystalloide Substanz in Lösung erhalten wird, welche auch als Lösungsmittel für den phosphorsauren Kalk fungirt. — Die ersten Diffusate der Milch stellten, eingedampft, eine gelbgefärbte und stets sauer reagirende Flüssigkeit dar, auch wenn die Milch selbst bis zuletzt neutral reagirte. Neutralisirt man die Flüssigkeit, so wird sie doch wieder sauer — bei 35° in wenigen Stunden. Durch Kochen wird die Säuerung verzögert, jedoch nicht verhindert. Zur Darstellung von Caseïn wurde die Milch mit dem 5fachen Vol. Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert, das Caseïn gut gewaschen, durch Schütteln in Wasser vertheilt und durch Natron in Lösung gebracht. Die Lösung durch Filtriren und schliesslich durch Schütteln mit Aether von Fett befreit und dann der Dialyse unterworfen. Filtrirt man dann nach 24—30 Stunden, so erhält man ein völlig klares und trotz Natrongehalt neutral reagirendes Filtrat, das Caseïn gelöst enthält. Aus der Lösung durch Essigsäure gefällt, ist es in dem concentrirten Milchdiffusat löslich, ist somit mit dem natürlichen in der Milch erhaltenen Caseïn identisch. Das Caseïn ist danach ein an sich in Wasser unlöslicher Körper, der in der Milch nur durch gewisse organische stickstoffhaltige Substanzen in Lösung gehalten wird. Das durch spontane Säuerung aus der Milch ausgefällte Caseïn löst sich gleichfalls mit Leichtigkeit in dem concentrirten Milchdiffusat wieder auf, das durch Lab ausgefällte dagegen nicht und Schmidt unterscheidet daher mit Kapeller das durch Lab ausgefällte als coagulirtes, geronnenes, von dem durch Säure gefällten.

2. *Die sogen. spontane Milchgerinnung.* Die Rolle des Milchzuckers beim Sauerwerden der Milch lässt sich leicht durch folgenden Versuch zeigen. Man entfernt aus der Milch sämmtlichen Milchzucker durch Dialyse und setzt dann zu einer Probe der rückständigen Milch etwas Milchzucker hinzu. Diese Mischung wird, an einen warmen Ort gestellt, in wenigen Stunden sauer, während die nicht mit Milchzucker versetzte Probe ihre neutrale Reaction $1^1/_2$ bis 2 Tage bewahrt. Die schliesslich eintretende Säuerung beruht auf dem Gehalte der Milch an Fett. Die Milchzuckerlösung für sich allein aufbewahrt hält sich 5—8 Tage unverändert. Es lag nahe, an die Gegenwart eines Fermentes in der Milch zu denken, das Milchzucker in Milchsäure überführt. Fällt man die durch Dialyse gereinigte Milch durch Alkohol, lässt sie einige Tage stehen, trocknet das Alkoholcoagulum im Vacuum und extrahirt es alsdann mit Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, die, für sich aufbewahrt, tagelang ihre neutrale Reaction bewahrt, Milchzuckerlösungen dagegen sehr schnell — schon nach 7 Stunden — zur Säuerung bringt. Dieselbe Wirkung äussert die Lösung auf frische Milch. Es giebt noch eine Reihe anderer Methoden zur Darstellung des Fermentes, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. Auffällig ist, dass die Wirksamkeit dieses Fermentes durch Kochen nicht aufgehoben, ja nur wenig geschwächt wird — es scheint danach, als ob es sich aus einer in der Milch enthaltenen Muttersubstanz fort und fort neubildet. — Gekochte Milch unterliegt dem Säuerungsprocess bekanntlich später, wie ungekochte: es wäre denkbar, dass bei diesem Verhalten das Caseïn mitbetheiligt ist. Nach Versuchen mit Caseïnnatronlösung wird das Caseïn durch Kochen in keiner Weise verändert.

3. *Die durch Lab bewirkte Milchgerinnung.* Heintz hat bereits angegeben, dass die Ausfällung des Caseïn durch Lab auch bei erhaltener alkalischer Reaction stattfinden, somit nicht auf Bildung von Milchsäure beruhen kann und diese Behauptung gegenüber der entgegenstehenden von Soxhlet aufrecht gehalten. Vf. ist zu demselben Resultat gelangt. Bei alkalischer Reaction ist zum Eintreten der Gerinnung eine etwas höhere Temperatur erforderlich, wie bei sauerer. Die Säure ist somit ein gerinnungsbeförderndes Moment allein nicht Bedingung der Gerinnung. In letzterem Fall wäre auch unverständlich, warum das durch Lab gefällte Casein wesentlich andere Eigenschaften zeigt, wie das durch Säure gefällte. Es ist nämlich, wie bereits erwähnt, unlöslich in Milchdiffusat und sehr schwerlöslich in Natronlauge sowie in Essigsäure. Ausser dem Gerinnungsferment enthält die

Schleimhaut des Kalbsmagens allerdings noch ein milchsäurebildendes Ferment. Dieses wirkt aber sehr langsam und kommt für die Labwirkung nicht in Betracht. Hammarsten ist bezüglich der Labwirkung zu ganz demselben Resultate gelangt. Die Labwirkung tritt auch in der durch Dialyse vom Milchzucker befreiten Milch auf — der Milchzucker ist bei dem Vorgang also nicht betheiligt — ebenso in gereinigten Lösungen von Caseïn natron, doch ist die Wirkung weit stärker, wenn man diesen noch Milchdiffusat zusetzt. (Med. C.-Bl. 1875. 298.)

**Aug. Vogel,** *Salicylsäure und Keimung.* Auf drei Unterlagen von Filtrirpapier waren gleiche Mengen keimfähigen Kressensamens gebracht worden und zwar: I. Samen auf der mit destillirtem Wasser befeuchteten Unterlage mit destillirtem Wasser begossen. II. Samen ½ Stunde in wässriger Lösung von Salicylsäure erweicht, auf einer mit destillirtem Wasser befeuchteten Unterlage mit destillirtem Wasser begossen. III. Samen auf einer mit wässriger Lösung von Salicylsäure getränkten Unterlage, mit derselben Lösung begossen. Im Versuche I war nach 24 Stunden der Keimprocess nahezu vollendet und die jungen Pflanzen begannen sich zu entwickeln. In den Versuchen II und III konnte man auch nach Verlauf von mehreren Tagen durchaus keine Keimbewegung beobachteten. Die wässrige Lösung der Salicylsäure war in der Art dargestellt, dass Salicylsäure in kochendem Wasser gelöst und nach dem vollständigen Abkühlen die Lösung von den Krystallen abgegossen wurde. Die Concentration ist somit die, welche der Salicylsäure bei gewöhnlicher Temperatur zukommt.

Es ergiebt sich aus diesen vorläufigen Versuchen, dass die Salicylsäure eine hindernde Wirkung auf den Keimvorgang ausübt, ja dass schon durch verhältnissmässig kurze Berührung des Samens mit dieser Säure die Keimkraft erloschen zu sein scheint. — Die Versuche von Knop (C.-Bl. 1875. 6) über die antiseptische Wirkung der Salicylsäure setzen den störenden Einfluss dieser Säure auf Vegetationsverhältnisse ausser Zweifel. (N. Rep. Pharm. **24.** 174.)

**P. Fürbringer** (Heidelberg), Untersuchungen über die *antifebrile Wirkung der Salicylsäure*, in Sonderheit über ihre temperaturherabsetzende Kraft bei septischem Fieber. Vf. stellte seine Versuche an Kaninchen an und konnte einen entschiedenen temperaturherabsetzenden Einfluss der Salicylsäure constatiren. (Med. C.-Bl. 1875. 274.)

**E. Buss** (St. Gallen), die *antipyretische Wirkung der Salicylsäure.* Die specifischen Eigenschaften der Salicylsäure, insbesondere, dass sie in grösseren Dosen nicht giftig, sowie, dass sie eminent antiseptisch wirkt, veranlassten den Vf., die Salicylsäure auch auf antipyretische Wirkung zu prüfen. Seine Untersuchungen constatiren die Thatsache, dass die Salicylsäure ein ausgezeichnetes Antipyreticum ist, welches sowohl in Betreff seiner Wirkung als auch in Betreff seiner Verwendbarkeit mit Chinin wetteifert. Sie besitzt bei innerlicher Anwendung in den unten angegebenen Dosen keine unangenehmen Eigenschaften, welche nicht auch dem Chinin eigen wären; Collaps, Intoxicationssymptone sind nicht zu befürchten. Vf. giebt dieselbe, je nach der Intensität des Fiebers zu 4,0—8,0 auf einmal; sie wurde bei verschiedenen Fällen von Abdominaltyphus, Erysipela, Rheums. artic. acutus etc. und mit dem besten Erfolge consequent angewendet. Die Veröffentlichung einer Specialarbeit hierüber ist bereits eingeleitet. (Med. C.-Bl. 1875. 276.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**J. Hessert,** Analyse des *Schwefelwassers von Bir Kerawi* in der Libyschen Wüste. Diese Quelle entspringt östlich der Oase Farafreh unmittelbar am Steilrand des Kalksteinplateaus, welches die mit dem Nil parallel laufende Oaseneinsenkung von dem Nilthal trennt. Proben dieses Wassers, welche durch die Rohlfs'sche Expedition in Flaschen mitgebracht worden waren, erwiesen sich klar, doch hatte sich ein ziemlich beträchtlicher schwarzer und glänzender Bodensatz abgeschieden. Letzterer besteht 1. aus festen Bestandtheilen, welche ursprünglich in dem Wasser nur suspendirt waren, gröberen Quarzkörnern u. feineren Körnchen eines durch Säuren theilweise zersetzbaren Thonerdesilicates; 2. aus Stoffen, die, früher in dem Wasser gelöst, bei der Aufbewahrung sich allmälig ausschieden, kohlens. Kalk und Schwefeleisen, etwas Kieselsäure und Thonerde. Eine Analyse des Bodensatzes (von je 1000 Thln. Wasser) ergab: 1. in kalter verdünnter Salzsäure lösliche, ursprünglich im Wasser gelöst gewesene Bestandtheile: 0,0106 Schwefel, 0,0176 Eisen, 0,0212 Thonerde, 0,1383 Kalk, 0,0099 Kieselsäure, 0,0053 organ. Substanz; 2. im Wasser suspendirt gewesene Bestandtheile: 0,2344 Quarz und Thonerdesilicat. Die Zusammensetzung des Wassers ist in 1000 Thln. folgende. Die erste Rubrik giebt die Zusammensetzung des klaren Wassers, die zweite die Zusammensetzung desselben mit Einrechnung der löslichen Bestandtheile des Bodensatzes.

| | | |
|---|---|---|
| Freier Schwefelwasserstoff | 0,0070 p. m. | 0,0182(?) p. m. |
| Chlorkalium | 0,1344 | 0,1344 |
| Chlornatrium | 1,1228 | 1,1228 |
| Doppelt. kohlens. Kalk | 0,3924 | 0,7480 |
| Schwefels. Kalk | 1,0722 | 1,0722 |
| Doppelt. kohlens. Magnesia | 0,0966 | 0,0962 |
| Schwefels. Magnesia | 0,2373 | 0,2373 |
| Doppelt kohlens. Eisenoxydul | 0,0051 | 0,0555 |
| Phosphorsäure | 0,0038 | 0,0051 |
| Thonerde | 0,0024 | 0,0236 |
| Kieselsäure | 0,0228 | 0,0327 |
| Organische Substanz | 0,0703 | 0,0756 |
| Salpetersäure | Spur | Spur |
| Lithion | Spur | Spur |

(Anm. Chem. Pharm. **176**. 241.)

**C. Ernst,** Das *Californische Quecksilber*. (Oesterr. Ztschr. **23**. 127.)

**G. Krause,** Einige *neue Vorkommnisse in dem Steinsalzbergwerk zu Stassfurt:* 1. *Fasersals*, d. i. in Fasern krystallisirtes reines Kochsalz; 2. faserig krystallisirter rother, weisser und gelber *Carnallit*; 3. blauer *Sylvin*; 4. als eine Seltenheit *Kupferkies im Verein mit Steinsalz*. Das betreffende Stück Steinsalz, auf welchem die Krystalle des Kupferkieses sind, war ursprünglich mit Kalisalzen verwachsen. Der Kupferkies sitzt in Gestalt von Würfelchen auf, welche einen Durchmesser von 1—3 Mm. haben. Auch Zwillingsgebilde befinden sich unter ihnen. 5. Ausser dem weissen auch gelber, grauer, grüner und brauner *Boracit*. — Hieran knüpft Vf. einige Mittheilungen über die *Löslichkeit des Kainits in Wasser*. Für den grauen wurde gefunden: 100 Thle. Wasser lösen bei 18° C. 79,56 Th. Kainit, welche Zahl einem Procentgehalte von 44,30 entsprechen würde. — Schliesslich entwickelt Vf. noch einige Ansichten über die *Bildung* der beschriebenen abnormen Vorkommnisse. Dieselben finden sich nur unter dem Hangenden, woraus geschlossen werden kann, dass ihre Bildung eine der letzten gewesen sein muss. Als die Salzwässer, aus welchen das Salzlager entstanden, eine geringe Concentration hatten, konnten sie zunächst Steinsalz und Anhydrit nicht mehr gelöst halten, welche daher ausschieden. Nach und nach concentrirte sich die überstehende Mutterlauge, bis sie zuletzt ausser geringen Mengen schwerlöslicher Salze nur noch leicht lösliche Körper enthielt. Diese wurden endlich durch weiteres Verdunsten des Wassers auch verhindert, in Lösung zu bleiben und lagerten sich deswegen in ihrer charakteristischen Form über die anderen Gesteinarten. Ein Theil von ihnen wurde jedoch kurz vor dem Auskrystallisiren dadurch gestört, dass eine Erderschütterung eintrat. Wie erwiesen, steht die Bildung des Steinsalzes oft mit vulkanischen Erscheinungen in Verbindung. Daher kam es, dass dieser Theil Salze, welcher gezwungen wurde, schnell auszuscheiden und zu krystallisiren, ungewöhnliche Formen annahm. Auf diese Weise entstanden die abweichenden Structuren, wie faseriges Steinsalz, faseriger Carnallit und ähnliche andere Producte. Derselbe Process, wie er soeben dargethan, kommt in der That bei den verschiedenen Stassfurter Fabricationszweigen häufig genug vor, und es lässt sich der Verlauf desselben genau verfolgen. Als Beobachtungsstation dient am zweckmässigsten das Gebäude der Glaubersalzfabrication oder eigentlich des Umkrystallisirens des Rohglaubersalzes. Dieses wird aus den Rückständen von der Chlorkalium-Bereitung dargestellt, indem die vorhandenen Magnesiumsulphat und Chlornatrium sich im Laufe der Zeit umsetzen. Der Rückstand wird dann mit Wasser ausgezogen und man lässt dann das Glaubersalz durch die Kälte des Winters aus der Lösung, welche sich in Bassins befindet, die im Freien stehen, ausscheiden. Das Rohproduct wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Diese Arbeit ist, obgleich es nicht so scheint, ungleich schwieriger, als erstere. Bereitet man eine sehr dünne Lösung von Glaubersalz und lässt sie in die Krystallisirbottige fliessen, so setzen sich zwar die Glaubersalzkrystalle an den eingehängten Fäden in regelrecht ausgebildeten Exemplaren an, jedoch hat man die Rechnung ohne den Wirth gemacht, indem die Ausbeute zu gering ist und man bei solchem Verfahren unmöglich zu den bekannten billigen Preisen das Präparat herstellen könnte. Man muss daher concentrirter lösen. Nun tritt aber ein anderer Umstand hinderlich in den Weg und zwar ist es der, welcher vorhin bei der Bildung der oberen Schichten der Salze des Bergwerkes, welche also auch concentrirt gelöst waren, angenommen wurde. Dieser Uebelstand, welchen man zu bekämpfen hat, besteht in jeder geringsten Erschütterung. Abgesehen von äusseren Zufälligkeiten, welche sich vielleicht vermeiden liessen, tritt folgender Fall häufig ein. Da der obere Theil der Flüssigkeit im Bottig zuerst erkaltet und Krystalle anschiessen lässt, so wird diese Anhäufung bald so gross und schwer, dass von den Krystallen, welche sich oben an den Fäden angesetzt haben, Theile losgelöst werden und auf den Boden des Bottiges fallen. Durch diese Erschütterung scheiden sofort grosse Mengen Glaubersalz der mittleren und unteren Schicht aus, aber nicht in der gewöhnlichen Form, sondern fein krystalli-

sirt, im Aussehen sehr ähnlich mit Bittersalz. Man nennt die Abänderung „Schneesals", und es trägt dieses die Schuld, dass es vielen Fabrikanten kaum gelingt, Glaubersalz in grossen Krystallen zu erhalten.

Was das Vorkommen des Kupferkieses auf Steinsalz anbelangt, so lässt sich nur annehmen, dass es von anderen kupferhaltigen Gegenden angeschwemmt ist, als die oberen Schichten der Salzlager in der Bildung begriffen waren. Vf. hat wenigstens in Stassfurter Wässern keine Spur von Kupfer gefunden. (Arch. Pharm. [5] **6**. 325.)

**R. Fresenius**, *Analyse des Grindbrunnens* zu Frankfurt a. M. Das Wasser erscheint nach dem Schöpfen mittels einer Pumpe Anfangs vollkommen klar, schmeckt weich, schwach salinisch, stark nach Schwefelwasserstoff. Der letztere Bestandtheil giebt sich auch dem Geruche sofort in sehr auffallender Weise zu erkennen. Schüttelt man das Wasser in halb gefüllten Flaschen, so findet nur eine sehr geringe Gasentwickelung Statt; der Geruch nach Schwefelwasserstoff tritt dann in verstärktem Maasse hervor. Temperatur 26,25°C. bei 13,87°C. Lufttemperatur. Die quantitative Analyse ergab folgende Resultate. In der ersten Rubrik sind die kohlens. Salze als einfache Carbonate, in der zweiten als wasserfreie Dicarbonate berechnet.

*α.* In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

| | | |
|---|---|---|
| Chlornatrium | 2,346399 p. m. | 2,346399 p. m. |
| Chlorkalium | 0,032886 | 0,032886 |
| Bromnatrium | 0,003970 | 0,003970 |
| Jodnatrium | 0,000500 | 0,000500 |
| Salpeters. Natron | 0,002240 | 0,002240 |
| Phosphors. Natron | 0,000201 | 0,000201 |
| Schwefels. Kali | 0,004450 | 0,004450 |
| Kohlens. Natron | 0,257504 | 0,364312 |
| „ Lithion | 0,004170 | 0,006648 |
| „ Ammon | 0,015491 | 0,022585 |
| „ Kalk | 0,212191 | 0,305555 |
| „ Strontian | 0,005898 | 0,007657 |
| „ Baryt | 0,002975 | 0,003639 |
| „ Magnesia | 0,213003 | 0,324576 |
| „ Eisenoxydul | 0,001250 | 0,001724 |
| Kieselsäure | 0,011190 | 0,011190 |
| Harzartige organ. Substanzen | 0,000296 | 0,000296 |
| Humusartige „ „ | 0,008105 | 0,008105 |
| Summe der festen Bestandtheile | 3,122719 p. m. | 3,446933 p. m. |
| Schwefelwasserstoff | 0,009332 | 0,009332 |
| Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Dicarbonaten verbundene | 0,324214 | — |
| Kohlensäure, völlig freie | 0,032925 | 0,032925 |
| Summe aller Bestandtheile | 3,489190 p. m. | 3,489190 p. m. |

*β.* In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Phosphors. Thonerde, Spuren
Kohlens. Manganoxydul, Spuren
Bors. Natron, Spuren
Salpetrigs. Natron, starke Spuren
Flüchtige Fettsäuren, äusserst geringe Spuren
Stickstoff, geringe Mengen.

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

| | |
|---|---|
| Die völlig freie Kohlensäure in 1000 C.-C. Wasser | 17,59 C.-C. |
| Die freie u. halb gebundene Kohlens. in 1000 C.-C. Wasser | 190,92 „ |
| Der Schwefelwasserstoff in 1000 C.-C. Wasser | 6,46 „ |

(Jahresber. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1873/74. 68.)

## 7. Analytische Chemie.

**F. Mohr**, Einige Anwendungen der *Salicylsäure in der analytischen Chemie*. Für die Stärkelösung hat Vf. zu ihrer Haltbarmachung Chlorzink und flüssiges Chlorcalcium empfohlen. Die erstere ist absolut auf unbestimmte Zeit haltbar, die mit Chlorcalcium und Kochsalz aber nicht. Die Gegenwart von Chlorzink ist aber in einigen Fällen unangenehm, wenn z. B. kohlens. Natron vorhanden ist, wie bei alkalischen Bleichflüssigkeiten. Vf. findet nun, dass die Salicylsäure, in sehr kleiner Menge heiss aufgelöst, die Stärkelösung ganz haltbar macht. Die gesättigte Weinsteinlösung zur Kalibestimmung ist weder durch Carbol-

säure, noch Pfeffermünzöl, noch andere ätherische Oele haltbar geworden. Mit etwas Salicylsäure kalt vermengt, ist sie schon 4 Monate im warmen Raume haltbar geblieben. Auch eine Lösung von schwefels. Chinin wird dadurch haltbar, was für die Pharmacie nicht ohne Interesse ist. Zehntelunterschwefligs. Natron wird durch 2 Grm. kohlens. Ammoniak auf 1 Lit. ganz haltbar. (Ztschr. anal. Chem. **14.** 79.)

**H. Hager,** Reaction zur *Unterscheidung des Petrolbenzins und Steinkohlenbenzins.* Das Reagens ist hier Jod. In einen Reagircylinder giebt man einige Cubikcentimeter des Benzins und dazu ein kleines Krystallblättchen Jod. Dieses löst sich unter gelinder Agitation und das Steinkohlenbenzin färbt sich violetroth, das Petrolbenzin himbeerroth. In einem Gemische aus beiden Benzinen ist die Farbe der Jodlösung ein Gemisch aus Violetroth und Himbeerroth; letztere Farbe prävalirt jedoch stets so, dass der geringste Petrolbenzinzusatz zum Steinkohlenbenzin auf diese Weise erkannt werden kann. Auf diese verschiedenen Färbungen der Jod in Lösung haltenden Benzine machte den Vf. Medicinalassessor Pusch in Dessau aufmerksam. (Pharm. C.-H. **16**. 130.)

**C. Barfoed,** Ueber die *Trennung der fetten Säuren vom gewöhnlichen Harze.* (Ztschr anal. Chem. **14.** 20.)

---

## Untersuchungen über das Absorptionsvermögen der Ackererden,

von

J. Frey.

Man nimmt gegenwärtig wohl allgemein an, dass die Absorption der Ackererden hauptsächlich durch chemische Processe bewirkt wird. In Bezug auf das Kali hat Knop auf Grund zahlreicher Untersuchungen den Satz ausgesprochen, dass die Absorptionsfähigkeit einer Erde für diese Base mit der Zunahme der aufgeschlossenen Silicatbasen steigt. Eine auffallende Abweichung von dieser Regel fand Knop indess beim Rheinlöss, welcher einen hohen Gehalt an aufgeschlossenen Silicatbasen (7,4 p. c.), aber nur ein niedriges Absorptionsvermögen (=24) besass. Er hat über die Ursachen dieser und ähnlicher Abweichungen von der allgemeinen Regel folgende Vermuthung ausgesprochen: „Wenn einer Ackererde der feinste Staub (der die Erde plastisch machende Thon) fehlt und die feinsten Partikeln derselben also zunächst in sogenanntem Feinkorne, das immer weniger absorbirt, bestehen, so kann, wenn dieses Feinkorn bereits in wasserhaltiges, in Salzsäure lösliches Silicat übergegangen ist, eine grosse Löslichkeit der Silicatbasen vorbedingt sein, ohne dass darum die Absorption so hoch steigt, als es bei anderen an feinstem Staub reichen Erden der Fall ist" (Bonitirung, Anhang III. S. 156). Hierdurch hat also Knop angedeutet, dass die verschiedene Löslichkeit der Gebirgsarten durch deren Verwitterung die Feinerden entstehen, selbst mit in Betracht gezogen werden muss.

Die Erörterung dieses Punktes war einer der Zwecke der vorliegenden Arbeit. Es erschien ferner wünschenswerth, nochmals den Einfluss des Eisenoxydgehaltes der verschiedenen Thone auf die Absorption ins Auge zu fassen; und endlich war es auch nicht unwichtig, die Frage ins Auge zu fassen, ob bei der chemisch-physikalischen Untersuchung der Ackererden alle jene Bestimmungen wiederholt werden müssen, welche bei den von Knop und dessen Schülern früher ausgeführten Analysen gemacht wurden, oder ob sich zwischen gewissen Gliedern der Ackerden und deren physikalischen Eigenschaften ein Zusammenhang so consequent herausstellt, dass die eine oder andere Bestimmung von nun an unterlassen und der Gang der chemisch physikalischen Untersuchung der Ackererden vereinfacht werden könne.

Zu diesem Zwecke wurden 12 verschiedene Ackerden untersucht: I. Erde aus dem Hannover'schen, II. Weinbergsboden aus dem Meerhölzchen (Gemarkung Hallgarten), III. Weinbergboden aus dem Hosenberg (Moosbach-Bieberich), IV. Sandboden aus dem Eichrain (Ehrendingen, Cant. Aargau), V. Ackerboden aus der Sand-

haide (Gemarkung Moosbach), VI. Ackerkrume vom Rittergute Pforten bei Gera, VII. Schlamm aus der Surb (Niederweningen, Cant. Zürich), VIII. Erde aus dem unteren Sack (Ehrendingen), IX. Fruchtbarer Ackerboden aus dem Brühl (Ehrendingen), X. Grünsteinverwitterungsboden von Berneck im Fichtelgebirge, XI. Fruchtbarer Ackerboden aus dem Sackhölzli (Ehrendingen), XII. Absolut unfruchtbarer Boden aus den Gypsgruben an den Lägern.

Die Buchstaben in der ersten Rubrik der auf S. 316 folgenden Tabelle haben folgende Bedeutung: A. hygroskopisches Wasser; B. gebundenes Wasser; C. Humus; D. Glühverlust (Summe von A, B und C); E. Feinboden; die folgenden Zahlen beziehen sich auf 100 Gewichtstheile des Feinbodens: F. Chlor; G. Gyps; H. kohlens. Kalk; I. kohlens. Magnesia; K. Summe der Carbonate (H + I); Kieselsäure und Basen der Silicate: L. Kalk; M. Magnesia; N. Monoxyde (L + M); O. Eisenoxyd; P. Thonerde; Q. Kieselsäure; R. Summe der Kieselsäure und Silicatbasen (N+O+P+Q); S. Kieselsäure-Thonrückstand; T. aufgeschlossene Silicatbasen (R + S); U. Kieselsäure in Form von Quarz; V. Absorption.

Aus diesen Ergebnissen leitet Vf. folgende Resultate ab.

Aus den für den Humusgehalt gefundenen Zahlen ergiebt sich, dass wir es mit lauter humusarmen Erden zu thun haben. Denn die meisten derselben enthalten weniger als 1 p. c. Humus. Von den durchgeführten 12 Bodenanalysen zeigen nur vier einen Humusgehalt von über 1 p. c., und unter diesen findet sich nur eine, die den Humusgehalt von 1,5 p. c. übersteigt. Knop hat in den früher untersuchten Erden zum Theil sehr hohe Humusgehalte gefunden. So finden sich unter den in der Bonitirung der Ackererde (Tab. zu pag. 136) aufgeführten Analysen sechs, die den Humusgehalt von 6 p. c. übersteigen; nur elf Erden zeigen einen Humusgehalt unter 1 p. c.

Bei dem niedrigen Humusgehalte der Erden ist wahrscheinlich das chemisch gebundene Wasser vorzugsweise enthalten in wasserhaltigen Doppelsilicaten. Bei Nr. 1 kann aber der hohe Gehalt an chemisch gebundenem Wasser nicht dieselbe Ursache haben, wie bei den in der Tabelle zuletzt angegebenen. Denn diese Erde besteht fast nur aus Kieselsäure, und ihre Gehalte an Sesquioxydsilicat und Monoxydsilicat sind so gering, dass jener Wassergehalt von 4.06 p. c. nicht diesen Silicaten zugeschrieben werden kann. Dieser Umstand veranlasste den Vf., diese Erde speciell auf den Gehalt von Chloriden zu untersuchen, weil W. Wolf bereits gefunden hatte, dass der Wassergehalt einer Erde wesentlich erhöht wird, wenn dieselbe nur geringe Mengen von Chloriden enthält. In der That zog das Wasser Chlor aus, und Vf. ist daher geneigt, die Gegenwart von Chloriden als die Ursache dieses hohen Wassergehaltes anzusehen.

Bei der Erde Nr. 2 kommt der Wassergehalt entschieden den Silicaten zu. Dafür spricht auch der hohe Gehalt an aufgeschlossenen Silicatbasen. Ueber die Ursache dieser Frscheinung, dass diese Erde bei einem hohen Gehalte an aufgeschlossenen Silicatbasen eine niedere Absorption zeigt, siehe weiter unten. Im Uebrigen ist der Gehalt sämmtlicher Erden an Chloriden und Sulphaten so gering, dass diese beiden Glieder als solche in der Tabelle nur bei je einer Erde aufgeführt werden konnten. Die Sulphate sind nur bei der Erde Nr. 12 aufgeführt, wo sie jedoch nur einen geringen Antheil ausmachen; bei den übrigen Erdarten konnten dieselben nicht quantitativ bestimmt werden.

Das Glied Carbonate dagegen ist in sämmtlichen Erden wesentlich, in den meisten in hohem Grade vertreten.

Was nun das Glied Kieselsäure und Silicate anbelangt, so haben die Erden 4 und 8 und namentlich 10 einen hohen Gehalt an Monoxydsilicat, und die Erden von Nr. 2 an sämmtlich einen hohen Gehalt an Sesquioxydsilicat; alle enthalten mit Ausnahme von Nr. 2 und 8 viel Kieselsäure in Form von Quarzsand.

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 2,146 | 1,677 | 2,227 | 1,007 | 1,760 | 1,038 | 2,767 | 4,008 | 3,479 | 5,755 | 7,907 | 7,791 |
| B | 4,086 | 4,524 | 3,028 | 2,211 | 4,182 | 5,675 | 5,709 | 4,042 | 6,281 | 8,542 | 8,529 | 4,877 |
| C | 0,892 | 0,960 | 0,600 | 0,429 | 1,319 | 0,340 | 1,141 | 0,574 | 1,364 | 1,580 | 0,628 | 0,995 |
| D | 7,124 | 7,161 | 5,855 | 3,647 | 7,261 | 7,053 | 9,617 | 8,624 | 11,124 | 15,877 | 15,064 | 13,663 |
| E | 92,876 | 92,839 | 94,145 | 96,353 | 92,739 | 92,947 | 90,383 | 91,376 | 88,876 | 84,123 | 84,936 | 86,337 |
| F | 0,019 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| G | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,736 |
| H | 0,661 | 1,522 | 4,424 | 10,273 | 4,691 | 9,449 | 8,786 | 20,158 | 2,355 | 3,195 | 5,119 | 1,649 |
| I | 0,130 | 0,108 | 0,629 | 0,866 | 1,217 | 7,956 | 1,292 | 3,065 | 0,686 | 4,535 | 1,061 | 4,290 |
| K | 0,791 | 1,630 | 5,053 | 11,139 | 5,908 | 17,405 | 10,078 | 23,223 | 3,041 | 7,730 | 6,180 | 5,939 |
| L | 0,746 | 0,416 | 2,261 | 5,269 | 0,838 | 1,541 | 3,143 | 4,679 | 1,441 | 5,544 | 1,954 | 1,690 |
| M | 0,413 | 1,559 | 1,309 | 1,078 | 0,522 | 0,451 | 0,431 | 0,900 | 1,301 | 3,492 | 1,231 | 1,890 |
| N | 1,159 | 1,975 | 3,570 | 6,347 | 1,360 | 1,992 | 3,574 | 5,579 | 2,742 | 9,035 | 3,185 | 3,580 |
| O | 1,977 | 12,176 | 5,076 | 4,056 | 4,969 | 8,506 | 6,466 | 9,023 | 6,449 | 19,140 | 19,438 | 12,711 |
| P | 0,989 | 20,255 | 7,815 | 6,789 | 5,547 | 9,637 | 4,404 | 9,924 | 10,828 | 15,859 | 14,479 | 17,461 |
| Q | 94,453 | 63,566 | 77,945 | 71,351 | 81,878 | 62,223 | 74,646 | 52,151 | 76,264 | 47,437 | 56,504 | 59,177 |
| R | 98,578 | 97,972 | 94,406 | 88,543 | 93,754 | 82,358 | 89,090 | 76,677 | 96,283 | 92,069 | 93,606 | 92,929 |
| S | 97,855 | 86,525 | 87,290 | 80,865 | 88,935 | 75,568 | 82,229 | 64,746 | 89,505 | 57,827 | 66,623 | 74,743 |
| T | 0,723 | 11,447 | 7,116 | 7,688 | 4,769 | 6,790 | 6,861 | 19,931 | 7,778 | 34,242 | 26,983 | 18,186 |
| U | 90,690 | 32,600 | 44,601 | 64,100 | 53,940 | 31,300 | 46,104 | 13,890 | 40,740 | 36,934 | 27,100 | 14,080 |
| V | 17 | 32 | 37 | 40 | 52 | 52 | 61 | 68 | 71 | 87 | 90 | 101 |

Was die Frage betrifft, ob ein hoher Eisengehalt im Thon eine höhere Absorption bedingt, so scheinen dem Vf. die jetzt vorhandenen 57 Analysen ausreichend zu sein, um diese Frage zu verneinen, wenn sich auch das umgekehrte nahe verwandter Thone als richtig zeigen sollte. Wenn daher in Zukunft bei Untersuchung der Ackererde die Frage, ob eine Erde eisenreich oder eisenarm ist, nicht an und für sich ein Interesse hat, so kann die Trennung von Thonerde und Eisenoxyd bei der Analyse unterbleiben, was die Ausführung derselben nicht unwesentlich erleichtert.

Der Gehalt an aufgeschlossenen Silicatbasen ist bei allen diesen Erden mit Ausnahme von Nr. 1 und 5 hoch. Die Erden Nr. 9, 10 und 11 haben den höchsten Gehalt an aufgeschlossenen Silicatbasen in allen den bis jetzt nach dieser Methode ausgeführten 57 Analysen.

Was nun die Absorption betrifft, so sieht man auf den ersten Blick, dass im Grossen und Ganzen die von dem Vf. erhaltenen Resultate mit dem von Knop aufgestellten Satze übereinstimmen; die an aufgeschlossenen Silicatbasen reichen Erden (9—12) besitzen auch ein hohes Absorptionsvermögen, während die Erde Nr. 1 mit dem geringsten Gehalte an aufgeschlossenen Silicatbasen auch die geringste Absorption gezeigt hat. Indessen zeigen sich jedoch im Einzelnen beträchtliche Abweichungen von der allgemeinen Regel, wenn wir die chemische Natur dieser Erden vergleichen mit der Zusammensetzung z. B. des Nilschlammes, welcher bei 12—13% an aufgeschlossenen Silicatbasen die höchste Absorption 130—135 besitzt. Zugleich zeigt die Erde Nr. 2 bei einem Gehalte von 11,47 p. c. aufgeschlossener Silicatbasen die verhältnissmässig niedrige Absorption 32. Es haben auch die Erden 3, 4, 5, 6, 7 und 8 bei verhältnissmässig hohem Gehalte an aufgeschlossenen Silicatbasen nur mittlere Absorption. Der Grund hiervon besteht nicht nur in einer zufälligen Abweichung von der Regel; er spricht sich vielmehr aus in der Eigenschaft, die man bei denselben unmittelbar beobachten kann. Allen diesen Erden fehlt nämlich die Plasticität vollständig, und es fehlt ihnen also jener Gehalt an feinstem Thonstaube, der eben die Plasticität der Erden bedingt. Die Erde Nr. 12, welche die hohe Absorption 101 hat, auch die von Nr. 9 zeigen die Plasticität schon in hohem Grade, während die Erde Nr. 8 mit der Absorption 71, Nr. 1/11 mit der Absorption 90 die Eigenschaft der Plasticität ebenfalls zeigen, aber in geringerem Grade als die zwei erstgenannten Bodenarten. Die Erde Nr. 10 von Berneck (Grünsteinverwitterungsboden) bestand zum bei weiten grössten Theile aus Feinkorn, und gerade diese Erde zeigt deutlich, wie die Löslichkeit der Substanz an und für sich bei der Beurtheilung der Erden mit in Betracht kommt. Diese Erde besitzt nämlich unter allen bis jetzt untersuchten den höchsten Gehalt an aufgeschlossenen Silicatbasen, nämlich 34,242 p. c. Dabei ist die Absorption allerdings hoch; allein der Nilschlamm hat schon bei 11—12 p. c. aufgeschlossener Silicatbasen, wie schon oben bemerkt, eine Absorption von 130—135. Auch ist der Grund zum Theil noch der, dass der Erde von Berneck der feinste Thon fehlt, während er im Nilschlamm so reichlich vorhanden ist, dass sich derselbe ähnlich wie Thonschiefer in dünne Blättchen spalten lässt.

Im Ganzen stellt sich auf Grund dieser zwölf Analysen heraus, dass die Summe der aufgeschlossenen Silicatbasen bei Böden, welche durch Verwitterung einer bestimmten Gebirgsmasse entstanden sind, häufig höher ausfallen, als bei Schwemmlandsböden. Es liegt auf der Hand, dass, wenn man etwa gepulverten Granit, Porphyr, Gneiss, Grünstein, Basalt, Thonschiefer, Glimmerschiefer, Serpentin etc. — sämmtlich mit verdünnter Salzsäure behandelt, ebenso wie es bei der Bestimmung der aufgeschlossenen Silicatbasen geschieht, die Quantitäten, welche davon in Lösung übergingen, nicht gleich ausfallen würden. Diese Ungleichheit der Löslichkeit wird sich in den Verwitterungsproducten der Gebirgsarten wiederfinden. Ist dies aber der Fall, so muss das Gesetz, dass die Absorption steigt mit der Höhe der aufgeschlossenen Silicatbasen und der Höhe von Sesquioxydsilicaten, modificirt werden durch die Löslichkeit der Substanzen an und für sich. So ist eben das Feinkorn

des Glimmerschiefers (Erde Nr. 2) an und für sich viel reichlicher in Salzsäure löslich, als mancher plastische, stark absorbirende Thon, z. B. Kaolin, während seine dünnen glatten Glimmerplättchen eine höchst geringe Absorption besitzen. Aehnliches kann durch fortgesetzte Untersuchung auch noch bei anderen Mineralien nachgewiesen werden. Wäre der Vf. in der Lage gewesen, die Untersuchung noch weiter auszudehnen, so würde er noch eine grössere Anzahl reiner Verwitterungsböden untersucht haben. Indessen erscheint die Feststellung dieser Thatsache in Verbindung mit anderen, welche Knop in seiner Bonitirung der Ackererde bereits angegeben hat, als ausreichend.

Alle die Fälle zu erklären, in welchen die grössere Absorption scheinbar nicht dem Gesetze entspricht, dass ihre Grösse durch die Quantität der aufgeschlossenen Silicatbasen bei gleichzeitiger Gegenwart grösserer Mengen von Sesquioxyden bedingt sei, scheint nur an der Hand einer genau durchgeführten chemischen Analyse, sowie einer scharfen Prüfung der geologischen und mineralogischen Verhältnisse des Bodens möglich zu sein. Ist dies aber der Fall, so kommt Vf. bezüglich der oben besprochenen Hauptfragen zu dem Schlusse, dass sich der Gang der chemisch-physikalischen Untersuchung auch in Zukunft nicht weiter vereinfachen lässt, dass er vielmehr zur Vermittelung der Eigenschaften, welche man behufs der Bonitirung der Ackererde braucht, auch fernerhin immer den Gehalt an Glühverlust, Chloriden, Sulphaten und Carbonaten, Monoxydsilicat, Sesquioxydsilicat, Quarzsand und auch die Absorption sämmtlich für sich einzeln bestimmen muss.

Die Unfruchtbarkeit der untersuchten Erden 7 und 12 ist auf den Gehalt von Eisenoxydul zurückzuführen. Dieselben brannten sich nämlich beim Glühen in Platintiegel roth. Die Unfruchtbarkeit von Nr. 1 erklärt sich dadurch, dass die Erde fast aus reinem Quarzsande besteht und einen sehr geringen Gehalt von Silicaten und Carbonaten aufweist. (Landw. Vers.-St. 1875. 3.)

---

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber Calcinglas,** von Fr. Guhrauer. Bei directer gewöhnlicher Schmelze, unter Anwendung des Glaubersalzes als Alkali, ist es bisher noch nicht gelungen, ein genügend farbloses Glas zu erhalten, welches eine Verarbeitung zu Hohlwaaren gestatten würde. Allerdings gebührt, und zwar ausschliesslich den Spiegelhütten der französischen Actiengesellschaft zu Stolberg bei Aachen, Mannheim, St. Gobain etc. das Verdienst, mit Glaubersalz ein Glas darzustellen, welches an Reinheit, Farblosigkeit und Schönheit zur speciellen Verwendung für Spiegelscheiben nichts zu wünschen übrig lässt. Wollte man jedoch dieses Glas für Hohlwaaren, Halbkrystall-Artikel nutzbar machen, so würde dasselbe die hierfür gewünschte Qualität keineswegs ergeben, da es bereits bei einer Stärke von wenigen Centimeter eine entschieden auffallende Färbung zeigt. Die Ursache, weshalb ein mit Glaubersalz auf gewöhnlichen Wege fabricirtes Glas eine totale Farblosigkeit nicht zulässt, geht aus Folgendem hervor.

Wie bekannt, zeigen alle Natrongläser an und für sich eine grünliche Färbung, welche sich genügend und vollständig nur durch Braunstein paralysiren lässt. Im vorliegenden Falle wird jedoch die Wirkung des Braunsteins durch die dem Glassatze beizumengende Kohle, welche den Zweck hat, die leichtere Zersetzung des Glaubersalzes herbeizuführen, beeinträchtigt. Die Kohle wirkt reducirend auf den Braunstein, verwandelt das Manganhyperoxyd in das nichtfärbende Manganoxydul, während das Manganoxyd allein die dem Grün complementäre Farbe erzeugt (vergl. Polyt. Journal 213. 326). Ob die während des Schmelzprocesses durch Zersetzung des Glaubersalzes frei werdende schweflige Säure gleichfalls nachtheilig für die Farbe des Glases ist, mag dahin gestellt bleiben; hierüber müssen Versuche näheren Aufschluss geben. Den störenden Einfluss der Kohle dadurch zu beseitigen, dass man erst nach erfolgtem Schmelzprocesse zur Entfärbung mittels Braunstein schreitet, giebt in der Praxis nicht den gewünschten Erfolg. Die Erfahrung lehrt, dass sich unter diesen Umständen eine gleichmässige Wirkung des Braunsteins auf die ganze Glasmasse sehr schwer erzielen lässt, und ist in solchem Falle das auf dem Boden des Hafens liegende Glas meist stark violet gefärbt, während die oberen Schichten die ursprünglich grüne Färbung beibehalten haben.

Das Verfahren, welches dennoch gestattet, lediglich aus den Rohmaterialien Sand, Kalk,

Glaubersalz und Kohle ein für genannte Zwecke verwendbares Glas darzustellen, beruht auf dem vorherigen Calciniren der Glasmasse, der Bereitung des sogen. Calcinglases. Hierunter versteht man ein — kaum geschmolzen in Wasser gelassenes Glas, welches in Folge der plötzlichen Abkühlung einen fein zertheilten Zustand annimmt. Dieses Glas wird getrocknet und nochmals unter Beifügung von Entfärbungs- und Reinigungsmitteln wie Braunstein, Salpeter etc. umgeschmolzen, wobei schliesslich ein völlig farbloses Product erhalten wird. — Diese höchst einfache Methode ist folgende. Zur Fabrication des Calcinglases kann jeder gewöhnliche Schmelzofen mit einer Feuerung nach beliebigem Systeme dienen. Im Souterrain befinden sich um die Feuerung, resp. Gas- und Luftkammern herum, eiserne, mit Wasser gefüllte Gefässe, welche durch steinerne oder thönerne Rinnen mit den Häfen in Verbindung stehen, und in welche das geschmolzene Glas abgelassen wird. Die Häfen sind seitlich am Boden durchbohrt, und diese Oeffnungen mit eisernen Ventilen, in denen Wasser circulirt, geschlossen. Ist die Glasmasse soweit geschmolzen, dass sie sich im zähflüssigen Zustande befindet, so werden die Ventile geöffnet, und das Glas fliesst in die zu seiner Aufnahme bestimmten Gefässe. Hierbei ist die besondere Vorsicht zu beobachten, dass die Häfen zur rechten Zeit wieder geschlossen werden, um das Herabfliessen der Glasgalle oder auch eine Explosion zu verhindern.

Zur Bereitung des Calcinglases werden die Materialien Sand, Glaubersalz, Kalk und Kohle ohne sonstige Zuthat innig gemengt und verschmolzen. Das Calcinglas wird, nach gehöriger Abkühlung, durch Ausbreiten im Hüttenraum getrocknet und nochmals, wie bereits erwähnt, unter Beifügung von Glasabfällen, Braunstein etc. in einem beliebigen Ofen umgeschmolzen. Die entfärbende, bezieh. Neutralisationsfarbe hervorbringende Wirkung des Braunsteins wird hierbei nicht, im Vergleiche zur gewöhnlichen Schmelze, durch einen direct reducirend wirkenden Körper beeinträchtigt, und hängt es somit nur von der Wahl guter Rohstoffe und richtiger Mischungsverhältnisse ab, ein den gestellten Anforderungen entsprechendes farbloses Glas zu erhalten. Die Vermuthung, dass diese Methode in Folge der zweimaligen Schmelzung einen bedeutenden Zeit- und Brennmaterialaufwand bedingt, liegt nahe, ist aber eine irrthümliche. Die Temperatur des Calcinofens ist eine sehr hohe, da derselbe nie längere Zeit und nur während des Füllens der Häfen geöffnet wird, wodurch eine rasche Schmelzung des Glassatzes stattfindet, welche überdies noch durch ein Verfahren, dessen Bekanntmachung in einer späteren Abhandlung erfolgen soll, beschleunigt werden kann. 12 bis 15 Stunden reichen hin, um den Inhalt eines mehrere Centner Glas fassenden Hafens zu verschmelzen. Was die Umschmelzung des Calcinglases anbelangt, so geht diese der Natur der Sache gemäss in noch geringerem Zeitraume von Statten. In Summa dürfte die Fabrication eines derartigen Glases noch Ersparnisse an Zeit und Brennmaterial ergeben, abgesehen von dem Vortheile, welcher durch Verwendung des im Vergleich zu anderen Materialien billigen Glaubersalzes erreicht wird. Hierbei kommt noch in Betracht, dass der Calcinofen seiner hohen Hitze wegen die Verarbeitung eines möglichst harten, alkaliarmen Satzes gestattet, was nicht nur in pecuniärer Beziehung, sondern auch in Betreff der Qualität des Glases von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit ist. Die Nothwendigkeit für dieses Verfahren, zwei Oefen in Betrieb setzen zu müssen, kann umgangen werden, da sich beide Schmelzungen in einem Ofen combiniren lassen. Die Fabrication des Calcinglases ist eine derartig beschleunigte, dass ein Calcinofen mit z. B. acht Häfen genügendes Material für 24 Umschmelzungshäfen liefert; dem zufolge reichen in einem Ofen $^1/_4$ der Häfen für die erstere Operation hin, während $^3/_4$ derselben für die weitere Behandlung des Calcinglases verwendet werden können.

Diese Methode, welche in Frankreich, Belgien und Holland allgemein bekannt ist, scheint in Deutschland, trotz ihrer Vorzüglichkeit, noch wenig Eingang gefunden zu haben. Vf. hatte Gelegenheit in einer holländischen Fabrik dieses Verfahren kennen zu lernen, welches er zur Nachahmung nur empfehlen kann. (Pol. J. 215. 358.)

**Ueber Pflanzenschleim**, von Kirchner und Tollens. Den reinen Schleim (Quitten-, Leinsamen- und Flohsamen-Schleim wurde der Untersuchung unterworfen) gewannen Verfasser in der Weise, dass sie den durch Schütteln und 4—24ständige Digestion erhaltenen Schleim abcolirten, zum Kochen erhitzten, nochmals durch Leinen colirten, dann (wenigstens bei Quittenschleim) auf $^1/_2$ abdampften, mit Salzsäure stark ansäuerten und mit starkem Alkohol ausfällten. Durch 3—8malige Behandlung des ausgeschiedenen Schleimes mit Wasser und Salzsäure und wiederholte Fällung mit Alkohol und endlich durch Digestion mit Alkohol, bis die Säure entfernt war, und nachherige Behandlung mit Aether erhielten sie denselben als faserig grauweisses Pulver. Dieser so gereinigte Schleim enthielt noch bei Quittenschleim 4—5 p. c. Asche, grösstentheils aus Sandkörnern bestehend; bei Leinsamen circa 3 p. c. Asche, ebenfalls grösstentheils aus Sandkörnern bestehend, und bei Flohsamen reichlich 1 p. c. Der frische noch nicht mit Salzsäure behandelte Schleim der Quittenkerne zeigte unter dem Mikroskope kleine Körnchen und einige Häutchen, wurde mit Jod gelb, mit Jod und Schwefelsäure färbten sich einzelne Theilchen blau; das Schweizer'sche Reagens löste Nichts, brachte ihn aber zum Gerinnen. Der gereinigte Schleim dagegen quoll mit Wasser zwar auf, bildete aber erst auf Zusatz von etwas Kalilauge wieder Schleim. (Schluss folgt.)

# Technische Notizen.

**Ueber die Verunreinigung der Flüsse durch Abflusswässer aus Färbereien, Zeugdruckereien, Bleichereien u. deren Verhütung.** Antwort eines engl. Fachmannes auf eine bezügl. Anfrage seitens der Society of arts. (Schluss aus vor. Nr.) — Der 2. Behälter nimmt alle Seifenflüssigkeiten auf. Dieselben sind meist mit Farbstoffen sehr geschwängert und würden, wenn sie direct in den Fluss abgegeben würden, denselben meilenweit unterhalb verunreinigen und färben. Dieser Behälter ist in 2 Theile getheilt, wovon jeder, 150 Cubik-Yards der Flüssigkeit aufnehmen kann, die bei mir während eines Tages erzeugt wird. Diese Flüssigkeit wird mit Chlorcalcium unter Zufügung von etwas Kalk versetzt, alle färbenden, fettigen und fasrigen Materialien werden dadurch niedergeschlagen. Während der Nacht wird klären gelassen. Die klare, obenschwimmende Flüssigkeit wird dann abdecantirt, das Niedergeschlagene wird in ein hölzernes Fass gebracht und dort durch Salzsäure zersetzt. Der Gesammtinhalt des Fasses wird dann auf einem Flanellfilter auf Rahmen ablaufen gelassen. Die Fettsäuren, Farbstoffe und andere feste Bestandtheile werden durch den Flanell zurückgehalten. Die ablaufende Flüssigkeit — Chlorcalcium — wird wieder zum Niederschlagen der Seifenflüssigkeit am nächsten Tage benutzt. Das Material auf dem Filter ist eine stark gefärbte, schmutzige, fettige Masse, die mit einem Spatel weggenommen in Fässer gefüllt und verkauft wird. Die Zersetzung von Seifenflüssigkeiten durch Chlorcalcium ist nicht neu, sie ist aber unpraktisch und nicht zweckentsprechend bei Flüssigkeiten, die bei der Calicofärberei benutzt wurden. Es fällt die Materialien nicht so, dass die Flüssigkeit leicht von dem Rückstande abgezogen werden kann. Die geringe Zufügung von Kalk macht den Process ganz unfehlbar und die Ruhe einer Nacht ist dazu fast vollkommen genügend. Seit mehreren Jahren benutze ich diese Mischung; das gewünschte Resultat blieb nicht einmal aus. Das 3. Reservoir nimmt alle nicht für Reservoir 1 und 2 geeigneten Abflusswässer auf, Waschwässer (saure und alkalische), ausgebrauchte Holzflotten etc. etc. Es ist 6,375 Quadrat-Yards gross. Früher sammelte ich die verschiedenen Abflüsse darin in kleinen Abtheilungen, doch würde deren Ausbeute nur von Vortheil sein, wenn mehrere Etablissements dieselben in gleicher Weise trennten und verkauften. Ich nahm die Abtheilungen wieder weg und liess nur eine zum Abdecantiren der geklärten Flüssigkeit. In diesem Reservoir neutralisiren sich die Säuren und Alkalien von selbst, so dass die Farbstoffe etc. sich setzen. Das abfliessende Wasser, in ein reines weisses Reservoir geleitet, zeigt bei einem Zoll Wasserhöhe bei hellem Tageslicht keine Spur von Farbe. Es ist 25 pc. weicher, als das filtrirte Wasser, welches ich benutze. Die Säure, die ich anwende, ist die gewöhnliche Salzsäure und das Alkali ist Soda. Auf 5 Liter Wasser bleiben ungefähr $1^1/_2$ Gran gewöhnliches Salz, wenn ich es in den Bach laufen lasse. Da es factisch weicher von mir weggeht, als ich es erhalte, so ist darüber kein Wort zu verlieren. Es ist Sommer wie Winter so. Obgleich ich für die Einrichtung viel Zeit aufwandte und den doppelten Preis zahlte, den ich jetzt nach Ausprobung der praktischen Methode zahlen würde, so finde ich, dass ich durch die Nichtverunreinigung des Wassers reichlich Ersatz für meine Mühe und Auslagen habe. Schwarzfärbereien, wie alle Färbereien und Bleichereien entfalten den grössten Missbrauch in der Verunreinigung des Wassers. Ich fand, dass in jedem Versuche, den ich mit solchem Wasser anstellte, ein ganz geringer Zusatz von Kalk (so dass keine wesentliche Menge Kalk in der überschwebenden Flüssigkeit vorhanden war) die schwarze Farbe niederschlug. Der Kalkverbrauch ist unbedeutend. Einer meiner Bekannten, der eine Schwarzfärberei besitzt, schrieb mir vor Jahresfrist, dass ihm eine Klage wegen Verunreinigung des Wassers drohe, bei der er höchstwahrscheinlich den Kürzeren ziehen werde. Ich habe von ihm eine Zuschrift vom December 1874, die folgendermaassen lautet: „Es gereicht mir zum grossen Vergnügen, Ihnen mittheilen zu können, dass der von Ihnen gegebene Plan zur Verhütung der Verunreinigung des Wassers mir ganz vorzügliche Dienste leistet. Die Kosten sind kaum nennenswerth und werden durch den Verkauf der Rückstände mehr als gedeckt werden. Das gebrauchte Wasser verlässt mein Etablissement reiner als ich es erhalten habe.“ Es wird von dem Erfinder des Verfahrens noch gesagt, dass weder ein Patent noch englische Gesetzesvorschriften der Einrichtung im Wege stehen, noch auch der Verkauf der Rückstände im offenen Markte irgendwie verhindert wird.“ (Must.-Z. 24. 73.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Juni 24

№ 21. **Chemisches** 26. Mai 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber das Wesen des Chlorkalkes und dessen freiwillige Zersetzung, von Carl Opl. (Schluss folgt.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**J. L. Hoorweg**, Ueber den *Gang der Lichtstrahlen durch ein Spektroskop.* (Poggend. Ann. **154**. 423.)

**A. Cornu**, Bestimmung der *Geschwindigkeit des Lichtes und der Parallaxe der Sonne.* (Pogg. Ann. **154**. 476.)

**K. L. Bauer**, Allgemeine Lehrsätze über die *Bilder sphärischer Spiegel* und Linsen. (Pogg. Ann. **154**. 464.)

**O. E. Meyer**, Bemerkung zu der Abhandlung von Streintz (C.-Bl. 1875. 17) über die *Dämpfung der Torsionsschwingungen* von Drähten. (Pogg. Ann. **154**. 354.)

**E. Bömstein**, Ueber das Verhältniss des *temporären Magnetismus zur magnetisirenden Kraft* und seine Beziehungen zur Wechselwirkung der Metalltheilchen. (Poggend. Ann. **154**. 336.)

**F. C. G. Müller**, Ueber den *Uebergangswiderstand* an den Berührungsstellen *metallischer Leiter.* (Pogg. Ann. **154**. 361.)

**A. Oberbeck**, Ueber die *unpolarisirbaren Elektroden.* (Pogg. Ann. 154. 445.)

**W. Beetz**, Ueber die *Elektricitätsleitung in Elektrolyten.* (Pogg. Ann. **154**. 450.)

**F. Zöllner**, Beiträge zur *Elektrodynamik.* (Pogg. Ann. **154**. 321.)

### 2. Allgemeine Chemie.

**G. Lemoine**, *Das chemische Gleichgewicht zwischen den Gasen Jod und Wasserstoff.* Der Vf. hat das Verhalten der Jodwasserstoffsäure in der Wärme studirt, nachdem bereits Lautemann im Jahre 1867 (C. r. **64**. 608. 704) ähnliche Untersuchungen veröffentlicht hat. Um den Einfluss der Temperatur und des Druckes festzustellen, waren zahlreiche Versuchsreihen nöthig. Man beobachtete bei 440°, 350° und 265°, Temperaturen, welche durch Schwefeldampf, Quecksilberdampf und ein Oelbad erzielt wurden. Bei jeder Temperatur ging man sowohl von Jodwasserstoffsäure als auch von einer Mischung von gleichen Aequivalenten Jod und Wasserstoff aus. Der Druck variirte im letzteren Falle zwischen 5, 1 u. 2 Atmosphären, die Dauer der Versuche betrug von einer Stunde bis zu einem Monat, wobei man Tag und Nacht ohne Unterbrechung gleichmässig fort erhitzte. Jeder Versuch bestand aus 3 Operationen: 1. Schliessung des Ballons vor der Lampe unter gleichzeitiger Bestimmung von Druck und Temperatur. 2. Erhitzung auf die Versuchstemperatur und rasche Abkühlung. 3. Oeffnung des Ballons unter einer Kochsalzlösung, worin sich die Jodwasserstoffsäure löst, Messung des übrig bleibenden Gases und Bestimmung des freien Wasserstoffes im Eudiometer. Aus den Resultaten der bei 350° ausgeführten Versuche geht hervor, dass bei hinreichend langer Erhitzung immer ein Gleichgewicht zwischen freiem Jod und freiem Wasserstoffe eintritt, mag man nun von dem Gemenge der beiden Elemente oder von Jodwasserstoffsäure ausgegangen sein. Im letzteren Falle tritt sogleich

Zersetzung ein, und dieselbe erreicht bereits in einem Tage die Höhe von 10 p. c. bei einem Drucke von 2,3 Atmosphären. Nach 4—5 Tagen erreicht sie den constanten Werth von etwa 20 p. c. Im ersteren Falle beginnt sogleich die Vereinigung der freien Gase; bei 4,5 Atmosphären sind nach Verlauf eines halben Tages schon über 60 p. c. und nach 2 Tagen 80 p. c. verbunden, so dass auch hier der Grenzwerth von 20 p. c. unverbundener Elemente erreicht ist. Bei 2—3 Atmosphären ist diese Grenze nach etwa 5 Tagen erreicht; bei 1,0 Atmosphären strebt die Reaction diesem Grenzwerthe langsamer zu, welcher nach 10 Tagen beinahe, aber nicht völlig erreicht ist. — Bei 440° treten die gleichen Resultate schon nach einigen Stunden ein; bei 265° dagegen wurden selbst nach monatelangem Erhitzen nur etwa 2 p. c. Jodwasserstoffsäure zersetzt. Seiner absoluten Grösse nach variirt der Grenzwerth ebenfalls mit der Temperatur u. mit dem Drucke, doch nur sehr unbedeutend. Er schwankt im ersteren Falle zwischen 20 und 23, und im letzteren zwischen 19 und 21 p. c. (C. r. **80**. 792.)

**E. v. Benkovich,** Zur Theorie des *Assimilationsprocesses* in der Pflanzenwelt. (Pogg Ann. **154**. 468.)

**H. Hübner** und **H. Wiesinger,** Ueber die *Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren.* Die Vff. liessen eine schwächere Säure (Benzoësäure) auf das Bariumsalz einer stärkeren (Nitrobenzoësäure) einwirken, indem sie beide mit sehr viel mehr Wasser als zur Lösung nöthig ist, zusammenbrachten, das Gemisch bis zur vollständigen Lösung des Salzes u. der Säure auf etwa 80° erhitzten, dann bis auf 14—17° erkalten liessen und die Lösung schliesslich auf die in derselben vorhandenen freien Säuren untersuchten. Es ergab sich, dass die Lösung aus einem Gemische von nitrobenzoës. Barium, freier Nitrobenzoësäure, Benzoësäure und höchst wahrscheinlich benzoësaurem Barium besteht, und sonach folgt mit Sicherheit, dass eine schwache Säure eine stärkere in Lösungen zu einem Theile aus einem Salze austreiben kann; ferner wurde gefunden, dass die Menge der abgeschiedenen stärkeren Säure von der Menge der schwächeren abhängig ist. Neue Versuche, die auch den Einfluss des Lösungsmittels berücksichtigen, sollen nun die vielen Fragen, die sich an diese Beobachtungen knüpfen, beantworten. Mit der Ausführung derartiger Versuche sind die Vff. beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 466.)

## 3. Anorganische Chemie.

**L. Troost** und **P. Hautefeuille,** Ueber die *Auflösung von Wasserstoff in den Metallen u. die Zersetzung des Wassers durch Eisen.* Bei früheren Untersuchungen über die metallischen Legirungen des Wasserstoffes (C.-Bl. 1874. 276. 306. 417) haben die Vff. dargethan, durch welche Eigenschaften man die eigentlichen chemischen Verbindungen des Wasserstoffes mit den Metallen von den blossen Lösungen desselben unterscheiden kann. Sie haben gezeigt, dass es ausser dem Kalium, Natrium und Palladium, welche sich mit Wasserstoff verbinden können, noch andere Metalle giebt, die diese Gase einfach lösen. Die Zahl der letzteren scheint sehr beträchtlich zu sein. Das Eisen, das Nickel, das Kobalt und das Mangan zeigen in ihrem Verhalten zu Wasserstoff bei verschiedener Temperatur grosse Analogieen. Die Leichtigkeit, mit der sie diese Gase absorbiren und abgeben, hängt von ihrem physikalischen Zustande ab, und wenn man sich hierüber genaue Rechenschaft geben will, ist es nothwendig, die Metalle sowohl in Form von Barren, als auch in dünnen Blättern und in pulverförmigem Zustande zu studieren.

1. *Nickel.* Ein Barren von reinem Nickel, im Kalktiegel geschmolzen, wurde 24 Stdn. lang in einem Wasserstoffstrome rothglühend erhalten und dann langsam in diesem Gase erkalten gelassen. Man konnte dann aus dem wieder glühend gemachten Metalle $^1/_6$ Volum Wasserstoff extrahiren. Nickelbleche, dargestellt durch Elektrolyse von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak, wurden im Vacuum auf 200° erhitzt; sie gaben dabei ihr 40faches Volum Wasserstoff aus. Das Gas enthielt der Analyse zufolge nur ganz geringe Mengen von Stickstoff.* Diese Bleche, wiederum im Wasserstoffstrome bis auf 200° erhitzt und langsam darin abkühlen gelassen, absorbirten das 16fache ihres Volumens, welches sie im Vacuum bei 200° wieder ausgaben. Dieselben Bleche, 24 Stdn. lang als negative Elektroden in einem Voltameter benutzt, absorbirten ungefähr ihr 10faches Volum Wasserstoff.** — Gepulvertes Nickel, erhalten durch Reduction des Nickeloxydes oder eines Gemenges von Nickeloxyd und Thonerde mittels Wasserstoffes bei 300°, zeigt, wie dies schon Maumé

---

*Bleche, auf dieselbe Weise dargestellt und dann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, lieferten Spuren von Ammoniak.

**Raoult hat gefunden (Jahresber. 1869. 272), dass das unreine poröse Nickel, wie es im Handel in Form von Würfeln vorkommt, als negative Elektrode im Voltameter benutzt, 165 V. Wasserstoff absorbirt, welche es bei gewöhnlicher Temperatur allmälig wieder abgiebt. Dieselben Würfel, galvanisch mit einer Schicht reinen Nickels überzogen, absorbirten keine wahrnehmbare Menge Sauerstoff.

nachgewiesen hat, pyrophorische Eigenschaften; im Vacuum giebt es schon bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Menge Wasserstoffgas ab, aber um das ganze vollständig auszutreiben, muss man es auf Dunkelrothgluth erhitzen. Das gesammte Volum des Gases beträgt dann ungefähr das 100fache von dem des Metalles. Wird es von Neuem in einem Wasserstoffstrome geglüht, so absorbirt es ungefähr dasselbe Volum Wasserstoff wieder, wie vorher. Das Metall ist auch nach der Austreibung des Wasserstoffes noch pyrophorisch.

2. *Kobalt.* Ein Barren reinen Kobaltes, in Kalk geschmolzen, wurde 24 Stndn. lang in einem Wasserstoffstrome rothglühend erhalten und darauf langsam in dem Gase abgekühlt. Im Vacuum bei Rothglühhitze gab es nun $^1/_{10}$ Vol. Wasserstoff ab. Kobaltbleche, auf elektrolytischem Wege durch Zersetzung von schwefelsaurem Kobaltoxydul-Ammoniak erhalten, wurden im Vacuum auf 200° erhitzt und verloren ihr 35faches Volum. Dieselben Bleche, darnach in einem Wasserstoffstrome bis auf 200° erhitzt und dann langsam in diesem Gase abgekühlt, absorbirten ihr 24faches Volum und gaben dasselbe bei 200° im Vacuum wieder ab. Dieselben Bleche, 24 Stdn. lang als negative Elektroden in einem Voltameter benutzt, absorbirten ihr 7faches Volum Wasserstoff. — Pyrophorisches Kobalt verliert im Vacuum seinen Wasserstoff noch leichter als Nickel. Das condensirte Gas lässt sich auch dadurch austreiben, dass man das Metall in einen kleinen Ballon bringt, diesen mit ausgekochtem Wasser füllt, mit einer Gasableitungsröhre versieht und zum Sieden erhitzt, worauf das Gas nach einigen Stunden entwichen ist. Das Volum des ausgetriebenen Gases beträgt etwa das 100fache von dem des Metalles. Auch das Kobalt ist nach der Austreibung des Wasserstoffes noch pyrophorisch. In einem Wasserstoffstrome zur Rothgluth erhitzt, absorbirt es ein ebenso grosses Volumen, als es vorher abgegeben hatte.

3. *Eisen.* Die Vff. haben früher gezeigt, dass ein Kilogrm. weichen Eisens in Barren bei 800° etwa 20 C.-C. Wasserstoff, d. i. $^1/_6$ Volum, absorbirt und dieses bei derselben Temperatur im Vacuum wieder abgiebt. Unter denselben Bedingungen löst 1 Kilogrm. graues Roheisen 88 C.-C. oder $^1/_8$ Vol. Wasserstoff. Nach Untersuchungen von Meidinger (C.-Bl. 1862. 78) und Krämer (Arch. Pharm. [2] **105**. 284) entwickelt sich aus Eisen, welches auf galvanischem Wege durch Zersetzung von Eisenchlorür bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes erhalten wurde, in heissem Wasser Wasserstoff und zugleich eine geringe Menge Ammoniak. Neuerlich hat Caillletet (S. 80. 319) auf dieselbe Weise aus solchem Eisen 260 Volum Wasserstoff erhalten. Pyrophorisches Eisen, dargestellt durch Reduction des Eisenoxydes oder eines Gemenges von Eisenoxyd und Thonerde bei niedriger Temperatur, giebt wie das pyrophorische Nickel und Kobalt im Vacuum seinen Wasserstoff vollständig ab und verliert dabei seine pyrophorischen Eigenschaften nicht. Die quantitative Bestimmung des von solchem Eisen absorbirten Wasserstoffes bietet besondere Schwierigkeiten dar. Das Metall verliert schon in der Kälte im Vacuum einen Theil des aufgenommenen Gases. Unter Anwendung von ausgekochtem Wasser wurde ein völlig anderes Resultat erhalten, als bei Nickel und Kobalt: 1 Grm. pyrophorisches Eisen entwickelte in der Stunde 0 C.-C. Wasserstoff, und die Gasentwickelung hörte nicht eher auf, als bis das Eisen fast vollständig oxydirt war, *das Wasser wird sonach durch fein vertheiltes Eisen schon bei etwa 9° zersetzt.* Dieses Resultat ergab sich bei Anwendung von pyrophorischem Eisen, welches durch Reduction von Eisenoxyd und Thonerde oder auch von reinem Eisenoxyde mittels Wasserstoff bei niederer Temperatur erhalten war. Dagegen verhielt sich das fein vertheilte Eisen, welches man durch Reduction von Eisenoxyd, erhalten durch Glühen von salpetersaurem Eisen, dargestellt hatte, etwas anders. Es zersetzte das Wasser ebenfalls bei etwa 9°, allein auffallend langsamer. Das käufliche Ferrum hydrogenio reductum u. der Eisenschwamm auf galvanischem Wege dargestellt, zeigten das gleiche Verhalten wie das zuletzt erwähnte. Endlich versuchten die Vff. den Wasserstoff aus dem pyrophorischen Eisen durch altes Wasser auszutreiben, aber auch hier trat eine langsame Zersetzung des Wassers ein: 1 Grm. solches Eisenpulver entwickelte aus luftfreiem Wasser bei 15° continuirlich Wasserstoff fast 2 Monate lang. — Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dass das Eisen, das Nickel und das Kobalt direct den Wasserstoff absorbiren, ohne mit demselben eine chemische Verbindung einzugehen. Hierin verhalten sich diese Metalle ganz wie Lithium und Palladium. Im pyrophorischen Zustande condensiren sie eine weit grössere Menge Wasserstoff, als im dichten, aber das Gas entwickelt sich schon vor der Glühhitze vollständig und die von Wasserstoff befreiten Metalle behalten ihre pyrophorischen Eigenschaften bei, welche sonach nicht auf den Wasserstoffgehalt zurückzuführen sind. Durch sein Verhalten gegen Wasser endlich steht das pyrophorische Eisen dem Mangan nahe, über welches die Vff. demnächst neue Mittheilungen machen werden. (C. r. **80**. 788.)

## 4. Organische Chemie.

**A. Wichnegradsky,** Ueber die *Condensation des Isoamylens zu Diisoamylen.* Dieses Isoamylen wurde von Jermolojeff aus dem Dimethyläthylcarbinol dargestellt und siedet bei 35°. Um dasselbe in Di- und Triisoamylen zu verwandeln, wurde es mit Schwefelsäure von 1,64 spec. Gew. in ein Glasrohr eingeschmolzen und bei guter Abkühlung heftig ge-

schüttelt. Nach einiger Zeit löste sich das Amylen vollständig in der verdünnten Schwefelsäure. Nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich eine Schicht des Diamylens. Aus 55 Grm. Amylen erhielt Vf. 40 Grm. reines Diamylen, das nach wenigen Destillationen constant bei 154—156° siedet. Indem er dasselbe genauer untersuchte, überzeugte er sich, dass das so erhaltene Diamylen vollständig identisch ist mit dem aus gewöhnlichem Amylen erhaltenen. Er erhielt denselben Siedep., dasselbe spec. Gew. und dieselben Oxydationsproducte. SCHNEIDER fand für das Diamylen den Siedep. 150—153. Vf. 153—156. Beide geben bei der Oxydation Essigsäure, Kohlens., Oxydiamylen. Diese Resultate stimmen vollständig mit denen FLAWITZKY's überein. (Ber. Chem. Ges. 8. 434.)

**G. Bruylants**, Ueber *polymerisirte Aldehyde*. Valeraldehyd verwandelt sich über trocknem kohlens. Kali nach einigen Tagen zu einem fettigen Brei, der grösstentheils unlöslich in Wasser ist. Diese Masse wurde nach mehreren Waschungen mit kaltem Wasser zwischen starken Lagen von Filtrirpapier ausgepresst und in Aether gelöst. Die Flüssigkeit, sich selbst überlassen verdunstet, hinterliess eine krystallinische Masse, welche Vf. nach den Analysen für einen polymeren Valeraldehyd erklärt. Die Dampfdichte freilich wurde nur 3,30 gefunden, während die des Valeraldehyds 3,00 ist, doch ist es wahrscheinlich, dass durch die Einwirkung der Wärme wieder ein Zerfall stattgefunden hat und Valeraldehyd dabei regenerirt wurde. — Oenanthylaldehyd in derselben Weise behandelt giebt nach 4 Tagen einen polymerisirten Aldehyd in Form eines festen Körpers, der bei 51—52° schmilzt und die charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde zeigt. — Acetaldehyd der Behandlung mit einem kohlens. Kali unterworfen verharzt vollständig in 2—3 Tagen. — Bittermandelöl lieferte unter diesen Bedingungen nur sehr schwierig Benzoin in geringer Menge und erst nach Verlauf eines verhältnissmässig langen Zeitraumes. Fast die ganze Masse des Aldehyds geht in Benzoësäure über.

Nicht dasselbe gilt für Akroleïn. In eine Flasche gebracht, deren Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, und welche kohlens. Kali enthält, wird es nach Verlauf von 14 Tagen fest. Diese Masse zeigt alle Eigenschaften des Disakryls. Es ist unschmelzbar, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, in Säure, Schwefelkohlenstoff und den fetten Oelen; es löst sich nun schwierig in geschmolzenem Aetzkali. (Ber. Chem. Ges. 8. 414.)

**W. Rudneff**, Ueber die *Reduction des Trichlormilchsäureäthers*, $CCl_3.CH(HO).CO(C_2H_5O)$, durch Zink und Salzsäure. Hierbei entsteht nicht, wie PINNER angiebt, Chlorcrotonsäureäther, sondern *Dichlormilchsäureäther*, $CCl_2H.CH(OH)CO(C_2H_5O)$, und wahrscheinlich auch eine geringe Menge Monochlormilchsäureäther. Die beste Ausbeute erhielt Vf, wenn er in alkoholischer Lösung die Substanz mit der doppelten Menge Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelte und darauf achtete, dass die Temperatur nicht über 50 und 60° stieg. Das erhaltene Product siedet zwischen 100 und 220°. Durch fractionirte Destillation wird ein Product abgeschieden, das zwischen 150—160° siedet und alle die von PINNER beschriebenen Eigenschaften besitzt. Die Analyse stimmt sehr auf die Zusammensetzung des Monochlormilchsäureäthers. Das Hauptproduct der Redaction ist Dichlormilchsäureäther, der bedeutend höher siedet und sich dabei sehr stark zersetzt. (Ber. Chem. Ges. 8. 434.)

**F. Hartwig**, *Verbindungen des Thalliums mit Alkoholradicalen*. (Anm. Chem. 176. 257; C.-Bl. 1874. 296.)

**C. Engler**, Zur *Bildungsweise des Triphenylbensols* und über das *Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon*. Vf. spricht sich auf Grund neuerer Versuche gegen die von HEYNE (C.-Bl. 1875. 228) aufgestellte Ansicht aus und hält seine Auffassung, sowohl was den äusseren als auch den inneren Verlauf der Reaction bei Bildung des Triphenylbenzols aus Acetophenon mit Salzsäure anlangt, in jeder Beziehung aufrecht. (Ber. Chem. Ges. 8. 394.)

**Paterno**, Ueber *Thymolderivate*. Vf. hat gefunden, dass das Methylderivat des natürlichen Thymols auch von concentrirter, kochender Chromsäuremischung nicht verändert werde. Auch in essigsaurer Lösung werden die Seitenketten nicht oxydirt und es bildet sich nur *Thymochinon*. — Zur Bereitung von *Aethylenthymol*, $C_2H_4(C_{10}H_{13}O)_2$ wurde Thymol mit alkoholischem Kali und Bromäthylen am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Mit natürl. Thymol wird dann bei Zusatz von Wasser eine weisse Substanz erhalten, welche, aus Aether krystallisirt, bei 99° schmelzende Tafeln bildet. Mit Cymothymol konnte weder eine krystallinische, noch sonst eine als rein zu betrachtende Verbindung erhalten werden. Bezüglich der *Methylthymolsulphosäure* aus natürl. Thymol bestätigt PATERNO die früher von ENGELHARDT und LATSCHINOFF erhaltenen Resultate. Neben einem Barytsalz, $(C_{10}H_{13}CH_2SO_4)_2Ba+3H_2O$, von welchem sich bei 26° in 100 Th. Wasser 3,94 Th. lösen, entsteht noch ein sehr lösliches, gummöses Barytsalz, welches nicht analysirt wurde. Aus dem krystallisirten Barytsalze wurde ein in Nadeln krystallisirendes Bleisalz und aus diesem ein in grossen Tafeln krystallisirtes Kaliumsalz dargestellt. Letzteres ist wasserfrei, der Wassergehalt des Bleisalzes wurde nicht bestimmt. Neben der Sulphosäure entsteht noch ein in Wasser nicht lösliches, krystallinisches Product; aus Aether und Benzin schiesst es in Nadeln an, welche bei 150—151° schmelzen. Der Schwefelgehalt spricht zu Gunsten eines dem Sulphobenzid ähnlichen Körpers von der Formel $SO_2(C_{10}H_{12}CH_2.O)_2$. Werden die

Barytsalze aus *Methylcymothymolsulphosäure* auf dem Filter gewaschen, so bleibt ein wenig lösliches Barytsalz $\alpha(C_{10}H_{12}.CH_3SO_4)_2Ba+3^1/_2H_2O$, während die Waschwässer ein sehr lösliches Salz $\beta(C_{10}H_{12}.CH_3.SO_4)_2Ba+5H_2O$ auskrystallisiren lassen. *Cymothymolsulphosäure* giebt ein Barytsalz $(C_{10}H_{12}.OH.SO_3)_2Ba+5H_2O$, wahrscheinlich neben einem wasserfreien Salz. Auch das Bleisalz enthält $5H_2H$. Das Kaliumsalz ist ebenfalls reich an Krystallwasser. Diese Salze sind isomer mit den von Engelhardt und Latschinoff mit natürlichem Thymol erhaltenen, welche aber mit weniger Krystallwasser anschiessen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 440.)

**H. Limpricht**, Ueber die *Nitrosulphobenzolsäuren*. Bei dem Auflösen des Nitrobenzols in rauchender Schwefelsäure und auch bei Behandlung von Sulphobenzolsäure mit conc. Salpetersäure entstehen drei Nitrosulphobenzolsäuren, und nicht, wie man bisher annahm, nur eine einzige. Die eine in grösster Menge sich bildende ist schon von mehreren Chemikern untersucht, die beiden anderen nicht. Die Trennung dieser drei Säuren lässt sich durch fractionirte Krystallisation der gemengten Salze nur unvollkommen ausführen, man ist vielmehr genöthigt, mit Phosphorchlorid die Chlorüre darzustellen, diese in die Amide zu verwandeln und die Amide durch Krystallisation zu trennen. Aus den Amiden werden dann durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° die Säuren regenerirt. Der Schmelzpunkt der drei Amide liegt bei 161°, 131 und 186° und die Löslichkeit ist um so geringer, je höher der Schmelzpunkt liegt. Der Vf. unterscheidet diese Säuren, da die Stellung der Radicale in ihnen noch unbekannt ist, durch $\alpha$, $\beta$, $\gamma$. Er beschreibt eine Reihe von Salzen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 431.)

**H. Limpricht** und **A. Berndsen**, Ueber die *Amidosulphobenzolsäuren*. Aus den drei isomeren Nitrosulphobenzolsäuren, über welche die vorhergehende Mittheilung spricht, lassen sich leicht drei isomere Amidosulphobenzolsäuren durch Reduction mit Schwefelammonium gewinnen, deren Reinigung keine Schwierigkeiten macht, wenn man von den reinen Nitrosulphobenzolsäuren ausgeht. Wendet man jedoch das Gemenge dieser letzteren an, so krystallisirt zuerst nadelförmige $\alpha$-Amidosulphobenzolsäure aus, welcher sich bei der letzten Krystallisation solidere Krystalle der $\beta$- und $\gamma$- Amidosäure beimengen. Eine Trennung muss dann durch Auslesen der solideren Krystalle oder Abschlemmen der feinen Nadeln bewirkt werden. Auch von diesen Säuren wurden zahlreiche Salze dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 454.)

**N. Menschutkin**, Ueber *Succinimid* (Fortsetzung). Bei der Einwirkung wässriger Säuren auf das Product von Succinimid und Cyansäureäther, $C_4H_4O_2HN.CN(C_2H_5)O$, bildet sich Aethylsuccinursäure, $C_4H_4O_3NH(CO.C_2H_5HN)OH$, ein Analogon der Oxalursäure. Diese Verbindung krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 167°. (Ber. Chem. Ges. **8**. 435.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Bretschneider**, Ueber die *Ernährung der Zuckerrübe* unter Ausschluss des Bodens. (Landw. Vers.-St. **18**. 67.)

**J. Seegen** und **J. Nowak**, Ueber die *Ausscheidung von gasförmigem Stickstoffe aus den im Körper umgesetzten Eiweissstoffen*. Es wurde für den Zweck der Untersuchung ein eigens erfundener Apparat construirt. Die Versuche wurden an Hunden, an einer Katze und an einem Hahne angestellt. Nahezu alle Versuche ergaben eine Stickstoffzunahme im Athmungsraume. In einzelnen Versuchen betrug die Zunahme 3—4% des ursprünglichen Stickstoffgehaltes, und eine ungefähre Berechnung ergiebt, dass die Stickstoffausscheidung mit Rücksicht auf den Umsatz eine beträchtliche war. Durch zahlreiche Versuche wurde die Dichtigkeit des Apparates festgestellt, und Controlversuche mit Weingeist, der im Apparate verbrannte, bewiesen, dass der Stickstoff nicht aus der Atmosphäre stamme. Die Untersucher halten es für unzweifelhaft festgestellt, dass der Thierkörper gasförmigen Stickstoff ausscheide. (Wien. Anz. 1875. 84.)

**H. Vohl**, Ueber den *Fischguano* im Allgemeinen und den entfetteten und gedämpften *Polarfischguano* insbesondere. (Pol. J. **215**. 461.)

**R. Böttger**, Ueber die Einwirkung von *Wasser auf Blei*. Vf. theilt neue Beobachtungen über diesen viel besprochenen Gegenstand mit. Eine Anzahl Bechergläser wurde theils mit destillirten Wasser, theils mit längere Zeit gekochtem und in einem geschlossenen Raume wieder völlig erkalteten destillirten Wasser, desgleichen mit gewöhnlichem Brunnenwasser und endlich mit Vogelberger Wasser (aus der Wasserleitung in Frankfurt a. M.) bis zu drei Viertel gefüllt, darin Streifen dünner Bleifolie eingehängt und dann offen stehen gelassen. Nach Verlauf von acht Tagen hatte sich das gewöhnliche destillirte Wasser in dem Becherglase sehr stark getrübt und eine grosse Menge eines weissen Bodensatzes, der sich bei näherer Prüfung als Bleioxydhydrat zu erkennen gab, abgesetzt. Dasselbe aber längere Zeit in der Siedhitze behandelt gewesene und dann in einem abgeschlossenen Raume erkaltete destillirte Wasser zeigte in derselben Zeit nicht die geringste Aufnahme von Blei. Das gewöhnliche Brunnenwasser zeigte sich zwar ebenfalls bleifrei, indess war die darin eingehängt gewesene Bleifolie missfarbig angelaufen und schien sich eine Art

Suboxyd darauf abgesetzt zu haben. Was endlich das Wasser aus der Vogelsberger Leitung betrifft, welches bekanntlich weder eine Spur freier Kohlensäure noch auch eine nennenswerthe Menge atmosphärischer Luft, sondern einzig und allein nur eine äusserst geringe ringe Menge Kalkhydrat enthält, so konnte darin ebenfalls kein Blei entdeckt werden. Da nun das auf einen Gehalt von kohlens. Ammoniak vor Anstellung obiger Versuche geprüfte destillirte Wasser sich völlig frei davon erwiesen hatte u. dennoch beim Verweilen von Blei darin bleihaltig befunden worden war, und dasselbe, aber durch Kochen luftfrei gemachte Wasser keine Spur Blei in sich aufgenommen hatte, so liegt offenbar der Grund, warum ein Wasser in Bleiröhren durch längeres Verweilen darin bleihaltig wird, in dessen grösserem oder geringerem Gehalte an atmosphärischer Luft und nicht in anderen Ursachen. Immerhin dürfte es daher zu empfehlen sein, bei Zweigleitungen für Trinkwasser sich der Vorsicht halber, statt bleierner Röhren, entweder innen verzinnter Bleiröhren, Steingutröhren oder Eisenröhren zu bedienen oder Wasser, welches längere Zeit, z. B während der Nacht, in den Bleiröhren gestanden hat, zuvor ablaufen zu lassen. (Jahresb. d. phys. Ver. z. Frankfurt a. M. 1873/74. 18.)

## 7. Analytische Chemie.

**J. Volhard,** Apparat zur *Absorption des Ammoniaks.* Vf. hat dem Will-Varrentrapp'schen Stickstoffapparat eine solche Form gegeben, dass die Titrirung des Ammoniaks in dem Absorptionsapparate selbst vorgenommen werden kann. (Ann. Chem. 176. 282.)

**W. Hempel,** Zur *Schwefelsäurebestimmung in den natürlichen Wässern.* Da es bei den Schwefelsäuretitrationsmethoden von Wildenstein, Trommsdorff, Boutron u. Boudet (Anleitung zur Untersuchung von Wasser von Kubel, vermehrt und umgearbeitet von F. Tiemann), deren Princip ist, die Schwefelsäure mittels eines Barytsalzes zu fällen u. den Ueberschuss des zugesetzten Barytes mit neutralem chroms. Kali zurück zu titriren, an einem Indicator fehlt, so wird die Titration durch das Filtriren und die nachfolgende colorimetrische Bestimmung oder Titration mit Seifenlösung ziemlich umständlich. Alle diese Unbequemlichkeiten umgeht man leicht, wenn man eine Lösung von neutralem salpeters. Silber, wie man sie zur Chlortitration braucht, als Indicator wählt und auf einer weissen Porcellanplatte mit einem Tropfen der zu titrirenden Flüssigkeit zusammenbringt, wo bei dem geringsten Ueberschusse an chroms. Kali die bekannte intensiv rothe Färbung eintritt. Vf. giebt eine Beschreibung des Verfahrens und analytische Belege. (Ztschr. f. analyt. Chem. 14. 17.)

**F. Muck,** Zu A. Sauer's *Schwefelbestimmungsmethode* (C.-Bl. 1873. 343). Bei sehr häufiger Anwendung dieser expediten Methode zur Schwefelbestimmung in Coaks und Steinkohlen nahm Vf. in einigen Fällen das Auftreten von schweren weissen Dämpfen (Schwefelsäureanhydrid) im vorderen Theile der Verbrennungsröhre wahr, und bedurfte es eines kräftigen Sauerstoff-, resp. Luftstromes, um die Dämpfe völlig in den mit bromhaltiger Salzsäure gefüllten Absorptionsapparat zu treiben. In einem Falle, wo wegen Springens der Verbrennungsröhre die Operation unbeendigt geblieben und das Durchleiten des Gasstromes gerade eben nur bis zum Verschwinden sichtbarer Dämpfe fortgesetzt worden war, fand sich des anderen Tages das Innere der Röhre mit zahlreichen Schwefelsäuretröpfchen bekleidet. Bei Wiederholung des Versuches wurde sehr lange Zeit Luft durchgeleitet (begreiflicher Weise die möglichen Falles doch noch eintretende Tröpfchenbildung nicht abgewartet) und die Röhre nach dem Erkalten sorgfältig mit Wasser ausgespült. Dieses reagirte in diesem wie in mehreren späteren Fällen immerhin so erheblich auf Schwefelsäure, dass das Nachspülen der Verbrennungsröhre unter allen Umständen geboten erscheint. Die Bildung von $SO_3$ aus $SO_2$ und O findet bekanntlich bei Gegenwart von Eisenoxyd (wie von Platinschwamm) Statt, und Coaks oder Steinkohlen, deren Schwefelgehalt wohl fast ausschliesslich von Schwefeleisen herrührt, hinterlassen eben deshalb besonders eisenoxydreiche Aschen. In seltenen Ausnahmefällen (bei stark verwitterten, ursprünglich schwefelkiesreichen Kohlen) konnte das Auftreten von $SO_3$ aus einer Abröstung von Eisensulphaten zu erklären sein. (Ztschr. anal. Chem. 14. 16.)

**Aug. Wernicke,** *Maassanalytische Bestimmung der Molybdänsäure.* Pisani machte vor etwa 10 Jahren die Angabe, dass er bei Versuchen, die Molybdänsäure durch Zink u. Salzsäure zu reduciren und mittels einer Lösung von übermangans. Kali, deren Gehalt bekannt, zu titriren, gute Resultate erhalten habe. Die Methode ist gestützt auf die Annahme, dass bei der Reduction das Sesquioxyd resultire. Leider fehlen die Zahlenbelege. Während die Existenz eines Sesquioxydes mit Sicherheit bewiesen worden durch die Arbeiten von Svanberg und Struve, Kobell und Blomstrand, ist über das Reductionsproduct durch Zink und eine Säure nur ein Versuch mitgetheilt worden. Rammelsberg hat diesen Versuch ausgeführt und giebt in seiner Arbeit: „Ueber die niederen Molybdänoxyde" (C.-Bl. 1866. 279) die Zahlenbelege. Auf Grund derselben kann man als Endproduct der Reaction in der That das Sesquioxyd $Mo_2O_3$ annehmen (Mo = 96). Nach dieser Angabe wäre die Grundlage zu einer quantitativen Bestimmung eine sehr günstige. Vf. hat nun eine Reihe von

Versuchen ausgeführt, um festzustellen, ob das Endproduct der Reduction ein constantes ist und wie genau die Bestimmung durch übermangans. Kali ausfällt. Es wurde dazu das übermangansaure Ammoniak, $3(NH_4)_2O,7MoO_3 + 4H_2O$, welches 81,55 p. c. Molybdänsäure enthielt, angewendet. Die Reduction wurde durch Zink unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bewirkt und das Zink mit einem Platindrahte in Berührung gebracht. Die Farbenveränderung fand stets in der Reihenfolge: Blau, grün, gelb, rothbraun, grün (olivengrün statt). Die letzte Farbe ist ziemlich charakteristisch und lässt den Endpunkt der Reduction deutlich erkennen. Dann wurde die Lösung mit luftfreiem Wasser auf 100 C.-C. verdünnt und zu jedem Titrirversuche bestimmte Mengen abgehoben. Die Oxydation geht glatt vor sich, wobei wieder eine Reihe von Farbenänderungen stattfindet. Die Lösung wird immer heller, bis ein Tropfen der Manganlösung im Ueberschusse zugesetzt das Ende der Oxydation scharf und sicher anzeigt. Aus der zur Wiederoxydation verbrauchten Sauerstoffmenge ergiebt sich, dass die Reduction stets bis zu einer bestimmten Stufe gegangen war. Um $Mo_2O_3$ zu $MoO_3$ zu oxydiren, würden 16,66 p. c. Sauerstoff erfordert werden. Diese Zahl ist nie erreicht worden, sondern beträgt durchschnittlich 15,81 p. c. Das Sesquioxyd ist daher nicht erhalten worden. Es würde sich vielmehr ein Oxyd berechnen, welches nach der Formel $Mo_{12}O_{19}$ zusammengesetzt ist. Daraus ergiebt sich, dass die maassanalytische Methode mittelst übermangans. Kalis doch nicht so wünschenswerthe Resultate liefert, wie sich nach der Angabe von Pisani und dem Versuche von Rammelsberg erwarten liess. Vf. theilt im Anschlusse hieran analytische Resultate mit über die Zusammensetzung des molybdäns. Ammons, $3(NH_4)_2O,7MoO_3+4H_2O$, des phosphormolybdäns. Ammons, $3(NH_4)_2O,P_2O_5,5MoO_3+7H_2O$, und des einfach molybdäns. Ammoniaks, $(NH_4)_2O,MoO_3$. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 1)

**Herpin**, *Analyse von Kupfernickellegirungen* auf elektrolytischem Wege. Der Apparat besteht aus einer auf einem Dreifuss stehenden Platinschale, welche mit dem negativen Pole eines Bunsen'schen Elementes verbunden ist; den positiven Pol bildet eine Platindrahtspirale, welche man in die zu analysirende Lösung einhängt, und das Ganze wird zur Verhütung von Verlust mit einem umgekehrten Glastrichter bedeckt. Man löst 1 Grm. der Kupfernickellegirung in Salpetersäure, verdampft bis fast zur Trockne und setzt dann soviel destillirtes Wasser nebst 4—5 C.-C. Schwefelsäure hinzu, dass das Ganze ein Volum von 60—70 C.-C. hat. Diese Lösung wird in die Platinschale gegossen und der Elektrolyse unterworfen. In Folge der Einwirkung des Stromes scheidet sich nur das Kupfer ab, während das Nickel in der sauren Lösung zurückbleibt. Die nur noch Nickel enthaltende Flüssigkeit wird in ein, dem zum Auflösen der Probe benutzten, ähnliches Kölbchen abgegossen, die Platinschale mit Wasser, dann mit Alkohol ausgespült, getrocknet und zur Bestimmung des abgeschiedenen Kupfers gewogen. Die mit dem Spülwasser vereinigte nickelhaltige Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt, die überschüssige Säure anfänglich mit kohlensaurem Natron und schliesslich mit Ammoniak übersättigt, bis die Flüssigkeit eine blaue Färbung angenommen hat. Hierauf giesst man sie in die Platinschale und lässt nun den elektrischen Strom bis zur vollständigen Erschöpfung hindurchstreichen. Enthält das Neusilber Spuren von Blei oder Eisen, welche bei der vorläufigen Behandlung der Probe übersehen wurden, so hat man sich um dieselben nicht weiter zu kümmern; das Blei scheidet sich während der Abscheidung des Kupfers als Hyperoxyd am positiven Pole ab; das durch das Ammoniak als Oxyd ausgefällte Eisen schwimmt in der Flüssigkeit; die Bestimmung des Nickels wird somit durch die Anwesenheit geringer Mengen der beiden genannten Metalle nicht gestört. Bei Anwendung von zwei kleinen Bunsen'schen Elementen von 10 Centimtr. Höhe wird in 5 bis 6 Stunden alles Kupfer abgeschieden. Durch einen stärkeren Strom würde die Abscheidung zwar beschleunigt; der Kupferniederschlag fällt dann aber pulverförmig aus und oxydirt sich in Folge dessen bald an der Luft. (Pol. J. **215**. 440.)

**C. C. Wittstein**, Ueber die chemische *Untersuchung der fossilen Kohlen* (Braun- und Steinkohlen) für praktische Zwecke. (Arch. Pharm. [3] **6**. 289.)

**P. Stefanelli**, Verfahren zur raschen *Erkennung eines Alkoholgehaltes im Aether*. Man schüttelt den zu prüfenden Aether mit etwas Anilinviolet, wobei alkoholfreier Aether sich nicht färbt. $^1/_{100}$ Alkohol giebt bei nicht zu dünner Schicht noch eine deutliche Färbung. Nach einer Angabe von Pratesi könne Anilinroth in gleicher Weise dienen. Ein geringer Gehalt des Aethers an Wasser oder Essigsäure sei ohne Einfluss, aber man thue doch besser, den Aether zuerst mit etwas entwässertem Kaliumcarbonat zu schütteln. Das von Leoni d'Ollegio zu dieser Prüfung vorgeschlagene Jalappenharz sei auch bei geringem Alkoholgehalt des Aethers eben so wenig löslich wie in reinem Aether und fange erst bei hohem Alkoholgehalt des Aethers (15—20 p. c.) an sich in der Flüssigkeit zu lösen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 439.)

**H. Hayer**, Zur *Prüfung des Zimmtkassienöles* des Handels. Das Zimmtkassienöl des Handels ergab bei der Rectification immer einen bedeutenden, bis zu 20 p. c. betragenden Destillationsrückstand, so dass der Verdacht einer Verfälschung mit fettem Oele oder einer dicklichen balsamartigen Substanz entstand. Die Firma Schimmel u. Comp. in Leipzig liess dem Vf., behufs Untersuchung dieses Gegenstandes, zwei Kanister, wie sie aus Macao nach

Europa kommen, direct zusenden und war er so in der Lage, das Zimmtkassienöl aus erster Hand zu untersuchen. Das Oel war von vorzüglicher Beschaffenheit, aus dem einen Kanister völlig klar, aus dem anderen jedoch wegen einer Spur Feuchtigkeit unbedeutend trübe. Ausserdem hatte Vf. ein Portion Zimmtkassienöl, welche er vor mehr denn 10 Jahren von J. D. Riedel in Berlin entnommen hatte, und eine Portion desselben Oeles von der Firma Teichgräber in Berlin. Beim fünftägigen Erhitzen im Wasserbade in flachem, offenem Gefässe, ferner beim 24stündigen Erhitzen im Oelbade von einer Temperatur von 240–250° gaben alle diese Oele einen Rückstand, welcher 35 bis 40 p. c. betrug. Derselbe war in der Wärme klar und gelb, wie Ricinusöl flüssig, von angenehmem Zimmtgeruch und aromatischem, scharfem Geschmack; in einer Wärme von 8 bis 10° C. erstarrte er jedoch zu einer gelben undurchsichtigen, von mikroskopischen Krystallen durchsetzten, beim Bereiben mit dem Finger schmierigen Masse, nur der Rückstand aus dem von Teichgräber bezogenen Oele erforderte eine Abkühlung bis auf circa 5° C., um zu erstarren. Dieser Rückstand wird von 10 p. c. Aetzkalilauge nur zum Theil und zwar unter Zurücklassung eines braunen Harzes gelöst. Eine Verseifung findet nicht statt. Ferner ist der erwärmte und flüssige Rückstand specifisch schwerer als Wasser. Aus einem fetten Oele besteht er also nicht. Nun könnte er in einem dem Zimmtöle zugesetzten Harze der Pinien, Terpenthin, Copaivaharz etc. bestehen, vielleicht auch aus Harzöl. Dies ist jedoch ebensowenig der Fall, denn er ist in Petroläther beinahe unlöslich, auch hätte er erstarrt die Consistenz eines harten Harzes haben müssen. Er ist das Oxydationsproduct aus dem Zimmtaldehyd und enthält reichlich Zimmtsäure.

Um nun Zimmtkassienöl auf eine Verfälschung mit fetten und fremden flüchtigen Oelen, Harzöl etc. zu prüfen, giebt man in ein cylindrisches Glas mit gleicher Theilung, gleiche Volumen des Zimmtkassienöls und Petroläthers, schüttelt und lässt absetzen. Das reine Oel giebt an den Petroläther bei mittlerer Temperatur höchstens 2 p. c. seines Volums, bei 5 bis 10° C. gar nichts ab. Diese Prüfung ist mit dem graduirten Probircylinder, mit welchem man Aether auf Weingeistgehalt zu prüfen pflegt, sehr wohl auszuführen. Steinkohlenbenzin löst vom Zimmtkassienöl auch nur geringe Mengen, jedoch mehr als Petroläther, dagegen giebt Petrolbenzin mit dem Oele eine trübe, nach einem halben Tage klare Mischung. Die Angabe der Pharmacopoea Germanica, dass das Zimmtkassienöl in jedem Verhältnisse in 90 p. c. Weingeist löslich sei, scheint nur auf ein altes Oel Beziehung zu haben, denn das aus Macao direct in Vf's. Hände gekommene gab mit $1^1/_2$ Volum Weingeist eine klare Mischung, mit mehr Weingeist eine trübe. (Pharm. C.-H. 16. 131.)

**K. Calmberg**, *Prüfung der Marantastärke.* Nach der Pharmakopöe soll die Marantastärke mit 10 Thln. einer Mischung aus 2 Th. Salzsäure und 1 Th. Wasser nach 10 Minuten langem Schütteln keine Gallerte bilden. Als Vf. diese Probe auf verschiedene Sorten von Marantastärke, die er durchaus für echt halten musste, in Anwendung brachte, zeigte sich, dass sich alle mehr oder weniger rasch in Schleim verwandelten. Es muss also hier ein ganz bedeutender Irrthum vorliegen. Jedenfalls ist die mikroskopische Prüfung vorzuziehen und, da die eigenthümliche Schichtenbildung der Körnchen keinen Zweifel aufkommen lässt, für sich allein schon ausreichend. (Arch. Pharm. [3] 6. 352.)

---

## Ueber das Wesen des Chlorkalkes und dessen freiwillige Zersetzung,

von

Carl Opl.

I. *Zur Constitution des Chlorkalkes.* — Ueber die Zusammensetzung des Chlorkalkes sind in letzterer Zeit im Polyt. Journ. mehrere Abhandlungen erschienen, worin der bleichenden Verbindung des Chlorkalkes die empirische Formel $CaOCl_2$ gegeben wird. Von der früheren Auffassung, dass der Chlorkalk eine Verbindung der Formel $CaO.Cl_2O + CaCl_2$ sei, ist man für das trockne Pulver allgemein zurückgekommen, und nur noch für die wässerige Lösung findet diese Formel in Richters u. Juncker ihre Vertheidiger (C.-Bl. 1874. 98). Diese nehmen an, dass beim Lösen in Wasser eine Spaltung der Verbindung eintritt, da unterchlorige Säure entwickelt wird, wenn man eine verdünnte filtrirte Chlorkalklösung mit nur so viel Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure) versetzt, dass noch nicht alles Hypochlorit zersetzt wird. Die Entwickelung von $Cl_2O$ ist in diesem Falle offenbar das

Product der Einwirkung des durch die zugesetzte Säure entwickelten Chlors auf den noch unangegriffenen Chlorkalk nach der Reaction, die schon J. Kolb (C.-Bl. 1868. 737) nachgewiesen hat, nämlich: $CaOCl_2 + Cl_2 = CaCl_2 + Cl_2O$.

Die Annahme von J. Kolb, dass zur Constitution des Bleichkalkes ausser der Verbindung $CaOCl_2$ noch $H_2CaO_2$ und Wasser gehören, haben bezüglich des gebundenen Kalkhydrates Göpner (C.-Bl. 1873. 625), sowie Richters und Juncker zu widerlegen gesucht.

Göpner erklärt das Vorkommen des Kalkhydrates in jedem Bleichkalke durch die von Chlorcalcium bewirkte Umhüllung der einzelnen Kalkhydrat-Partikelchen, so dass dieselben für das Chlorgas unzugänglich werden, und Richter und Juncker schreiben das Vorhandensein von unangegriffenem Kalkhydrat der Wasser entziehenden Kraft der gebildeten Verbindung $CaOCl_2$ zu, welche alles freie Wasser absorbirt, und ohne freies Wasser das Chlorgas nicht auf Kalkhydrat einwirkt. Die weitere Annahme J. Kolb's, dass zur Constitution des Chlorkalkes ein Molekül Wasser gehört, hat Göpner damit widerlegt, dass er Chlorkalk mit weniger als $^1/_4$ Molekül Wasser darstellte; ebenso zeigt (in Göpner's Abhandlung) Wilms' Analyse eines Chlorkalkes mit 10 p. c. Wasser, dass die Verbindung $CaOCl_2$ weniger als ein Molekül Wasser enthält. Auch die Versuche von Tschigianjang, welcher beim Darüberleiten von trocknem Chlorgas über trocknes Kalkhydrat Chlorkalk herstellte, wobei 1 bis 2 p. c. Wasser frei wurden, bezeugen dasselbe.

Ein Chlorkalk von der Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Cl | = 38,77 p. c. |
| Gebundenes CaO | = 30,58 „ |
| Freies CaO | = 14,58 „ |
| $HO_2$ etc. | = 16,07 „ |
| | 100,00 p. c. |

wurde 3 Tage unter einer gut schliessenden Glasglocke über conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur aufbewahrt. Er verlor am 1. Tage 4,8, am 2. Tage 4,0 und am 3. Tage 1,2 — im Ganzen also 10,0 p. c. des Gewichtes und hatte folgende Zusammensetzung angenommen:

| | |
|---|---|
| Cl | = 38,70 p. c. |
| Gebundenes CaO | = 30,52 „ |
| Freies CaO | = 21,33 „ |
| $HO_2$ etc. | = 9,45 „ |
| | 100,00 p. c. |

Der Verlust bestand demnach aus 3,94 p. c. Chlor und 6,06 p. c. Wasser; der Chlorkalk hielt weniger Wasser zurück, als der Formel $CaOCl_2.H_2O$ entsprechen würde. Hierbei war jedoch schon eine Zersetzung eingetreten; während der Gehalt an Wasser abnahm, stieg der Gehalt an freiem CaO nahezu um dieselbe Grösse. Versuche, dem Chlorkalke alles Wasser zu entziehen, scheitern, da schon früher Zersetzung eintritt. Mischt man trocknes neutrales Chlorcalcium mit trocknem Chlorkalke, so tritt alsbald Chlorentwickelung auf, wie folgende Versuche zeigten.

1. 10 Grm. Chlorkalk von 106° mit 5 Grm. trocknem Chlorcalcium, gemischt;
2. 10 Grm. Chlorkalk mit 10 Grm. Chlorcalcium und
3. 10 Grm. Chlorkalk ohne jede Beimischung

wurden an einem dunklen trocknen Orte zwei Tage lang stehen gelassen. Probe 1 hatte nach dieser Zeit noch 84°, Probe 2 nur 43,1°, während Probe 3 unverändert 106° zeigte. Eine conc. Chlorcalciumlösung, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht krystallisirt, entwickelt mit Chlorkalk kein Chlorgas; bei einer stärkeren, die beim Erkalten krystallisirte, war schon der Geruch nach freiem Chlor bemerkbar.

Diese Versuche beweisen, dass es nicht gelingt, dem Chlorkalke alles Wasser ohne Zersetzung desselben zu entziehen. Die oben mitgetheilte Thatsache, dass mit

abnehmendem Wassergehalte eines Chlorkalkes dessen Calciumoxydgehalt wächst, erhellt noch mehr aus folgenden Versuchen.

In ein ca. 158 Mmtr. hohes, 79 Mmtr. weites Glas wurde 105 Mmtr. hoch eine Schicht Kalkhydrat von der Zusammensetzung

$$CaO = 73{,}67 \text{ p. c.}$$
$$\text{Wasser etc.} = 26{,}33 \text{ „}$$

wie solches bei der Chlorfabrication verwendet wird, gegeben und darauf durch Wasser gewaschenes Chlorgas geleitet. Das Absorptionsgefäss wurde mit Wasser von etwa 18° gekühlt. In dem Maasse, als Chlorgas einströmte, sah man das Vordringen der Chlorkalkschicht; in den ersten 12 Stunden wurde eine Schicht von 42,8 Mmtr., in den zweiten 12 Stunden 40,6 Mmtr. bei gleichbleibendem Chlorstrome gebildet, so dass kein bedeutender Unterschied in der Durchdringlichkeit einer stärkeren oder schwächeren Kalkschicht bemerkbar wurde. Von diesem Chlorkalke wurden nun folgende Proben analysirt.

1. Probe, oberste Schicht 13 Mmtr. von oben
2. „ folgende „ von 13—26 Mmtr.
3. „ „ „ 26—53 „
4. „ „ „ 53—79 „
5. „ „ „ 83—105 „

Von der zweiten Schicht wurden ausserdem noch zwei Proben genommen — die eine vom Rande des Glases, die andere aus der Mitte. Die Analyse erstreckte sich auf die Bestimmung des wirksamen Chlors und des freien Kalkhydrates; unter der Angabe $H_2O$ sind auch alle Verunreinigungen des Kalkhydrates als $SiO_2$, $CO_2$, $Fe_2O_3$ etc. mit inbegriffen. Zum besseren Vergleiche sind die Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt.

| Chlorkalkschichten | Wirksames Cl | Gebundenes CaO | Freies CaO | $H_2O$ | Berechnet auf 100 Thl. $CaOCl_2$ | | | $H_2O$ auf das angewendete Kalkhydrat berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | CaO | $H_2O$ | Summe beider | |
| I | 39,23 | 30,94 | 8,27 | 21,56 | 11,8 | 30,7 | 42,5 | 40,7 |
| Rand II | 42,26 | 33,33 | 6,07 | 18,34 | 8,1 | 24,3 | 32,4 | 34,4 |
| Mitte II | 42,04 | 33,16 | 11,33 | 13,47 | 15,1 | 17,9 | 33,0 | 22,4 |
| III | 42,60 | 33,60 | 8,78 | 15,02 | 11,5 | 19,7 | 31,2 | 26,2 |
| IV | 40,13 | 31,65 | 13,92 | 14,30 | 19,2 | 19,9 | 39,1 | 23,0 |
| V | 1,83 | 1,44 | 71,90 | 24,83 | — | — | — | 25,1 |

Bei Vergleichung dieser Analysen ergiebt sich zuerst die wechselnde Zusammensetzung des erzeugten Chlorkalkes in verschiedenen Schichten; der Wassergehalt ist in den oberen und Randschichten bedeutend grösser als in den unteren u. inneren Schichten. Da das Kalkhydrat von gleichem Wassergehalte angewendet wurde, so hat also eine Wanderung stattgefunden. Durch die bei der Chloraufnahme entwickelte Wärme verdampfte das Wasser aus den inneren Schichten und wurde von den oberen und Randschichten, als kältere Schichten, wieder condensirt. Mit dem zunehmenden Wassergehalte sehen wir nun das stetige Abnehmen des freien Kalkhydrates, so dass wir bei einem Wassergehalte von 34,4 p. c., auf das angewendete Kalkhydrat berechnet, nur noch 6,07 p. c. freien Kalk, d. i. $^1/_5$ des angewendeten vorfinden.

Die erste Schicht zeigt eine Abweichung wegen des mitgerissenen Wassers und die letzte als ungesättigter Chlorkalk desgleichen.

Will man Chlorkalk mit wenig freiem Kalkhydrate erzeugen, so muss man viel Wasser zuführen; entzieht man dem Chlorkalke das Wasser, so wächst dessen Gehalt an Kalk. Beide Bestandtheile zugleich kann man dem Chlorkalke nicht entziehen, und J. Kolb's Annahme, dass zur Constitution des Bleichpulvers ausser der Verbindung $CaOCl_2$ noch Kalkhydrat und Wasser zu rechnen ist, wird hierdurch theilweise bestätigt. Es scheint, dass die Verbindung $CaOCl_2$ für sich nicht bestehen kann und dass zu ihrer Haltbarkeit eine gewisse Menge Wasser nöthig ist — jedoch nicht in atomistischen Verhältnissen — und dass um so mehr Wasser erforderlich, je weniger freies Kalkhydrat vorhanden ist. Die Summe von Kalk und Wasser, welche zum Bestande der Verbindung $CaOCl_2$ gehört, wächst mit der Temperatur; bei höherer Temperatur erzeugter Chlorkalk muss daher schwächer sein. Ein gleicher Versuch, wie früher angegeben, mit dem Unterschiede ausgeführt, dass bei der Chlorabsorption das Gefäss mit Kalkhydrat in Wasser von 44° stand, bestätigt diese Annahme, wie folgende Analysen zeigen.

| Chlorkalk-Schichten | Cl | Gebund. $CaO$ | Freies $CaO$ | $H_2O$ | Berechn. auf 100 Thle. $CaOCl_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $CaO$ | $H_2O$ | Summe |
| I | 37,66 | 29,70 | 5,50 | 27,14 | 8,2 | 40,3 | 48,5 |
| II | 38,29 | 30,20 | 11,33 | 20,18 | 16,5 | 29,5 | 46,0 |
| Rand III | 38,64 | 30,50 | 11,33 | 19,53 | 16,4 | 28,2 | 44,6 |
| Mitte III | 38,77 | 30,58 | 15,33 | 15,32 | 22,1 | 22,1 | 44,2 |
| IV | 38,64 | 30,50 | 14,51 | 16,30 | 21,0 | 23,6 | 44,6 |

Auch bei diesen Analysen sehen wir mit zunehmendem Wassergehalte den freien Kalkgehalt schwinden, und die Summe beider ist grösser als bei dem früheren Versuche.

Es mögen diese Beobachtungen hier angeführt sein, ohne jedoch schon damit ein Gesetz aufstellen zu wollen, wozu noch weitere eingehendere Analysen erforderlich wären; sie sollen hier nur dazu dienen, die freiwillige Zersetzung des Chlorkalkes erklärlich zu machen.

II. *Die freiwillige Zersetzung des Chlorkalkes.* — Es ist eine bekannte Erscheinung, dass der Chlorkalk des Handels seinen Gehalt an wirksamem Chlor in kürzerer oder längerer Zeit ändert, sich freiwillig zersetzt. Diese Zersetzung ist möglicher Weise eine Folge der Reaction seiner Bestandtheile, oder da man denselben der Einwirkung der Luft, Kohlensäure, Temperatur und des Wasserdampfes, sowie des Lichtes nicht ganz entziehen kann, wirken auch diese vielleicht. Sauerstoff und Stickstoff der Luft haben keinerlei Einwirkung, wohl aber deren Bestandtheile: Kohlensäure und Wasserdampf.

Trockner Chlorkalk ist ein äusserst hygroskopischer Körper, der mit Begierde die Feuchtigkeit der Luft aufnimmt, wobei er sich erwärmt. Mit Wasser zusammengerieben, tritt gleichfalls eine bedeutende Erwärmung ein, welche um so grösser ist, je weniger Wasser der Chlorkalk schon gebunden hat. Die Verbindung $CaOCl_2$ scheint mit Wasser mehrere Hydrate — ähnlich dem Chlorcalcium — zu bilden, über deren Natur möglicher Weise die dabei auftretende Wärmemenge Aufschluss geben kann. Trockne Kohlensäure wirkt nach Göpner auf trocknen Chlorkalk nur sehr wenig ein, auf feuchten Chlorkalk dagegen sehr energisch. Unter Wärmeentwickelung bildet sich dabei Chlorgas nach der Formel $CaOCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2$.

Eine Chlorkalklösung bildet, mit Kohlensäure behandelt, durch secundäre Zersetzung auch unterchlorige Säure.

Die Einwirkung der Wärme auf Chlorkalk möge aus folgenden Versuchen entnommen werden.

1. Ein 107 grad. Chlorkalk über conc. Schwefelsäure bei einer Temperatur von 37,5° 6 Tage ausgesetzt, verlor 14,2 p. c., davon 10,8 p. c. Wasser und 3,4 p. c. Chlor; zugleich wurden geringe Mengen von chlorsaurem Kalk ($CaCl_2O_6$ oder $CaO,ClO_5$) gebildet.

2. Ein 36,7 p. c. bleichendes Chlor enthaltender Chlorkalk in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade langsam auf 100° erhitzt, entwickelte blos Chlorgas; der Rückstand enthielt:

| | |
|---|---|
| Chlor als $CaOCl_2$ | = 24,10 |
| „ „ $CaCl_2$ | = 0,47 |
| „ „ $CaCl_2O_6$ | = 0,46 |
| Chlor als Verlust | = 11,67 p. c. |

3. Derselbe Chlorkalk im Sandbade auf 200° erhitzt, entwickelte Chlor und Sauerstoff, und es bildeten sich Spuren von chlorsaurem Kalke. Der Rückstand enthielt:

| | |
|---|---|
| Chlor als $CaOCl_2$ | = — p. c. |
| „ „ $CaCl_2$ | = 29,1 „ |
| „ „ $CaCl_2O_6$ | = Spur |
| Verlust an Sauerstoff | = 6,4 „ |
| Chlor | = 7,6 „ |

4. In einer Platinschale schnell erhitzt, entwickelte ein 38,53 proc. Chlorkalk ebenfalls Chlor und Sauerstoff. Im Rückstande wurde gefunden:

| | |
|---|---|
| Chlor als $CaOCl_2$ | = — p. c. |
| „ „ $CaCl_2$ | = 37,32 „ |
| „ „ $CaCl_2O_6$ | = — „ |
| Verlust an Chlor | = 1,21 „ |
| Sauerstoff | = 8,12 „ |

5. Chlorkalk von 107° in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft 6 Tage auf 30° R. (37,5° C.) erwärmt, entwickelte blos Sauerstoff ohne eine Spur von Chlorgas. Es wurde gefunden:

| | |
|---|---|
| Chlor als $CaOCl_2$ | = 29,5 p. c. |
| „ „ $CaCl_2$ | = 4,5 „ |
| „ „ $CaCl_2O_6$ | = starke Reaction. |
| Verlust an Sauerstoff | = 1,0 p. c. |

6. Eine Chlorkalklösung erwärmt, entwickelt blos Sauerstoff und nebenbei bildet sich auch nach Formel $6\,CaOCl_2 = CaCl_2O_6 + 5\,CaCl_2$ etwas chlorsaurer Kalk.

Ein 36,7 proc. Chlorkalk, in verdünnter Lösung 6 Stdn. gekocht, hatte folgende Veränderung erfahren:

| | |
|---|---|
| Chlor als $CaOCl_2$ | = 15,6 p. c. |
| „ „ $CaCl_2$ | = 20,8 „ |
| „ „ $CaCl_2O_6$ | = 0,3 „ demnach |
| Verlust an Sauerstoff | = 4,6 p. c. |

Eine unfiltrirte Chlorkalklösung wird beim Kochen rosenroth durch Bildung von Eisensäure aus dem Eisenoxyde des angewendeten Kalkhydrates und zersetzt sich etwas schneller als eine filtrirte Lösung.

Eine unfiltrirte Lösung hatte vor dem Kochen 100,0°, die filtrirte 101,5°.

Nach gleichem Kochen hatte die unfiltrirte nur 76°, die filtrirte noch 82°.

Die Zersetzung des Chlorkalkes durch die Wärme erfolgt demnach bei Abschluss jeder Feuchtigkeit nach der Formel $CaOCl_2 = CaO + Cl_2$, bei Gegenwart von Wasser nach $CaOCl_2 = CaCl_2 + O$; ausserdem bildet sich chlorsaurer Kalk.

Die Einwirkung des Lichtes auf Chlorkalk geht aus folgenden Versuchen hervor.

1. Ein 107 grad. Chlorkalk wurde über conc. Schwefelsäure 6 Tage den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt; er enthielt jetzt:

| | |
|---|---|
| Chlor als $CaOCl_2$ | = 27,4 p. c. |
| „ „ $CaCl_2O_2$ | = schwache Spur |
| Verlust an Chlor | = 6,55 p. c. |
| Wasser | = 7,35 „ |

Die Wärme der Sonnenstrahlen und die trockne Luft würden für sich die gleiche Veränderung hervorgebracht haben, so dass der Einwirkung des Lichtes nichts besonderes zugeschrieben werden kann.

2. Trockner Chlorkalk wurde in feuchter Luft 6 Tage den Sonnenstrahlen ausgesetzt; derselbe roch nach der Belichtung stark nach Ozon, nahm 22 p. c. Wasser auf und enthielt:

| | |
|---|---|
| Chlor als $CaOCl_2$ | = 30,7 p. c. |
| „ „ $CaCl_2$ | = 2,0 „ |
| „ „ $CaCl_2O_2$ | = starke Spur |
| „ „ $CaCl_2O_4$ | = 0,02 p. c. |

3. Eine conc. Lösung desselben Chlorkalkes, in gleicher Dauer dem Sonnenlichte ausgesetzt, hatte folgende Veränderung erfahren:

| | |
|---|---|
| Chlor als $CaOCl_2$ | = 24,37 p. c. |
| „ „ $CaOCl_2$ | = 8,24 „ |
| „ „ $CaCl_2O_2$ | = 0,46 „ |
| „ „ $CaCl_2O_4$ | = 0,13 „ |
| Verlust an Sauerstoff | = 1,8 p. c. |

Die Ozonentwickelung war viel stärker als bei Versuch 2; man bemerkte zahlreiche Bläschen aufsteigen.

Wird Chlorkalk in dünner Schicht der atmosphärischen Feuchtigkeit und Kohlensäure und dem zerstreuten Lichte exponirt, so entwickelt sich Chlor und Sauerstoff ohne $Cl_2O_2$ zu bilden, wobei sich der Chlorkalk rosenroth färbt: am Fortschreiten dieser Färbung lässt sich genau die Zersetzung verfolgen, welche übrigens ungemein rasch vor sich geht.

Zwei Proben 104 grad. Chlorkalk wurden auf Glasschalen ausgebreitet, wovon die eine an einem Fenster, die andere an einem dunklen Orte stand.

| | Gewichtszunahme | |
|---|---|---|
| | der belichteten Probe: | der nicht belichteten Probe: |
| 1. Tag | 36,4 p. c. | 20,0 p. c. |
| 2. „ | 52,7 „ | 45,3 „ |
| 3. „ | 63,2 „ | 54,8 „ |

Die nicht belichtete Probe hatte, auf ursprüngliches Gewicht berechnet, noch 102°, die belichtete

| | |
|---|---|
| Chlor als $CaOCl_2$ | = 5,69 p. c. |
| „ „ $CaCl_2$ | = 11,91 „ |
| „ „ $CaCl_2O_2$ | = 0,60 „ |
| Verlust an Chlor | = 14,8 p. c. |
| Sauerstoff | = 2,7 „ |

Die Zersetzung des Clorkalkes durch das Licht ist ähnlich der durch Wärme, nur tritt bei directer Sonnenbelichtung die Bildung von chloriger Säure auf.

Bei der Analysirung derart zersetzter Chlorkalke, wo Chlorsäure, chlorige Säure, Chlor der Verbindung $CaOCl_2$ und des Chlorcalciums zu bestimmen waren, wurde folgender Gang befolgt.

Zu einer normalen Arsenigsäure-Lösung nach GAY-LUSSAC bringt man von der Chlorkalklösung eine bestimmte Menge, wobei nur das Chlor der Verbindung $CaOCl_2$ auf die arsenige Säure wirkt. Nun lässt man eine bekannte Indigolösung zufliessen, bis sie die chlorige Säure nicht mehr entfärbt; alsdann wird mit einer guten Chlorkalklösung von bekanntem Gehalte der Rest der unzersetzten arsenigen Säure zurücktitrirt. Das gesammte Chlor und das der Chlorsäure wird in einer zweiten Probe bestimmt, indem durch Kochen mit Ammoniak alle Sauerstoffverbindungen des Chlors mit Ausnahme von Chlorsäure zerstört werden, so dass man beim Titriren

mit Silberlösung alles Chlor erhält — mit Ausnahme desjenigen der Chlorsäure — und beim Eindampfen und Glühen des Rückstandes das Gesammtchlor des Chlorkalkes. Für die Praxis giebt diese Methode genügende Resultate.

(Schluss folgt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber Pflanzenschleim**, von Kirchner und Tollens. (Schluss aus voriger Nummer.) Nach der Elementaranalyse berechnen Verfasser die Formel $C_{18}H_{32}O_{14}$ und erhielten sie durch Kochen des gereinigten Schleimes mit verdünnter Schwefelsäure immer circa $^1/_3$ Cellulose und $^2/_3$ Gummi, das sich zum Theil in Zucker umwandelte. Die Ausscheidung der Cellulose, welche übrigens nur reichlich zur Hälfte in Kupferoxydammoniak löslich erscheint, erfolgt sehr rasch; längere Zeit erfordert die Umwandlung des Gummi, welches die Polarisationsebene stark links drehte, einmal aber auch optisch inactiv war, in stark rechts drehenden Zucker, welche nach sieben Stunden noch nicht zur Hälfte erfolgt war. Der Leinsamenschleim verhielt sich unter dem Mikroskope ziemlich gleich; Jod und Schwefelsäure färben ihn an einzelnen Stellen bläulich. Mit Kupferoxydammoniak gelatinirt, quillt er auch nachher in Wasser nicht mehr auf, wohl dagegen, wenn er mit Alkohol ausgefällt war, nach Verdunstung desselben. Die Zusammensetzung weicht nicht viel von derjenigen der Cellulose ab, ist nur etwas reicher an Kohlenstoff. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildete sich hier ein rechts drehendes Gummi. Das Verhältniss der gebildeten Cellulose ist hier geringer; sie enthält dagegen weit mehr in Kupferoxydammoniak Unlösliches. Schleim aus Flohsamen verhält sich in Manchem dem ersteren, in Anderem dem letzteren gleich und von verschiedenen Bereitungen unter sich verschieden. Die beim Kochen mit Schwefelsäure gebildete Cellulose schien ganz unlöslich in Kupferoxyd-Ammoniak. Zucker und Gummi waren rechtsdrehend. Aus diesen hier mit einigen Worten angegebenen, in der Originalabhandlung ausführlich dargelegten Thatsachen ziehen Verfasser den Schluss, dass der Schleim aus einer chemischen Verbindung von Cellulose und Gummi bestehe. Die unter dem Mikroskope sichtbaren Häutchen und Körnchen sind zu unbedeutend an Menge, um $^1/_3$ der Substanz auszumachen. Die oben angegebene Formel entspricht ziemlich gut den Verhältnissen, denn:

$$\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Cellulose}} + 2\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Gummi}} = C_{18}H_{32}O_{14} + H_2O.$$

Verfasser glauben nach verschiedenen, namentlich auf die physikalischen Verhältnisse gestützten Betrachtungen, dass ihre Anschauungsweise der Wirklichkeit entspreche, dagegen neigen sie der Annahme zu, dass die drei untersuchten Schleime nicht gleich gebildet seien. Jedenfalls haben solche Untersuchungen, wenn sie wegen der in der Natur des Schleimes liegenden Schwierigkeiten auch nicht gerade zu positiven, unanfechtbaren Resultaten führen, bedeutende Wichtigkeit für die Erklärung der Lebenserscheinungen in den Pflanzen und den Zusammenhang der verschiedenen Kohlenhydrate. (Pharm. C.-H. 16. 106.)

## Technische Notizen.

**Ausnützung der Gichtgase**, von Edm. Fischer. Die Gichtgase bei Eisenhohöfen reichen nicht immer hin, um allen Anforderungen, die an dieselben gestellt werden, wie Winderhitzen, Dampferzeugen und Rösten der Erze, zu entsprechen, ja es gelingt an vielen Orten schwer oder gar nicht, gleichzeitig den Wind genügend zu erwärmen und die zum Betriebe erforderliche Dampfmenge zu erzeugen, so dass oft bedeutende Mengen anderer Brennstoffe verwendet werden müssen, wodurch die Roheisen-Gestehungskosten nicht unbedeutend belastet werden. Dieser Uebelstand wird meist dadurch hervorgerufen, dass die Wärme, welche die Gase beim Verbrennen zu liefern vermögen, nicht entsprechend ausgenützt wird. Entweichen doch die verbrannten Gase aus den Essen der Winderhitzungsapparate noch mit einer Temperatur von nahe 600° C. und geben dadurch zu grossen Wärmeverlusten Veranlassung. Um diese Verluste thunlichst zu vermindern, hat der Vf. die Hohofengichtengase zuerst durch den Winderwärmungs-Apparat und dann erst unter die Kessel geleitet, um den zum Gebläsebetrieb erforderlichen Dampf zu erzeugen. Der resultirende Gewinn lässt sich aus folgenden Zahlen ableiten. Die wöchentliche Hohofenproduction beträgt 500—520 Zoll-Ctr. graues Giesserei-Roheisen bei durchschnittlichem Ausbringen von 31 p. c. aus den in der dortigen Silurformation gewonnenen Eisenerzen. Dabei beträgt der Brennstoff-Aufwand 15—17 Cubikfuss weicher Holzkohle, welche aus Dörrlingen und Durchforstungshölzern gewonnen

wird. Der Winderhitzungs-Apparat nach dem Systeme der Wasseralfinger Apparate hat 1000 Quadratfuss Heizfläche und hat der Wind bei der Düse gemessen eine Temperatur von 300° C., der Dampfkessel reicht hin, um den zum Betriebe des Gebläses (liegende Dampfmaschine mit 12 Zoll Durchmesser und 24 Zoll Hub bei einem Gebläsecylinder von 4 Fuss Hub und 4 Fuss Durchmesser) erforderlichen Dampf zu geben. Zu der Zeit, als die Gase getheilt verwendet wurden, waren zur Kesselheizung wöchentlich 224 Ctr. Steinkohlen (Schmiedkohle) à 80 kr. erforderlich, wodurch die Gestehungskosten per Ctr. Roheisen mit circa 35 kr. belastet wurden. Seit die Gase aber zuerst unter dem Winderhitzungsapparate, dann unter dem Kessel durchgeleitet werden, sind per Woche nur 48 Ctr. Kohle erforderlich, und zwar mehr um die nach dem jedesmaligen Aufgichten herabgelangenden Gase zur Entzündung zu bringen und dadurch Explosionen zu vermeiden, als wegen mangelnder Wärmemenge nachzuheizen. Die Auslagen betragen per Ctr. erzeugten Roheisens jetzt nur 7 kr. Es resultirt somit per Ctr. Roheisen ein Minderaufwand oder Mehrgewinn von 28 kr., welcher gewiss nicht zu unterschätzen ist und an manchen Orten dem Roheisenproducenten sehr erwünscht wäre. In vielen Fällen liesse sich diese Modification ohne viele Kosten anwenden und könnte zur Herabsetzung der Roheisengestehungskosten wesentlich beitragen. (Oesterr. Zischr. **23**. 101.)

**Ueber die Farbstoffe** von CROISSANT u. BRETONNIÈRE (vgl. C.-Bl. 1874. 794. 797; 1875. 71). Die ersten Versuche zur Darstellung dieser Farbstoffe wurden im J. 1868 mit festen Extracten aus Farbhölzern, Campeche, Fernambuk, Cubaholz, sowie aus Quercitron, Catechu etc. angestellt. Diese Körper enthalten bekanntlich eigenthümliche Gerbs. u. da die Galluss. ein Zersetzungsproduct der Gerbs. ist, so wurde auf diese Extracte dasselbe Verfahren angewendet, welches zur Umwandlung der Gallussäure in Metagallussäure dient, d. h. Erwärmen auf circa 250° C. Dabei wurde der Sauerstoff der Luft absorbirt und Kohlensäure entwickelt; es wurde, unter Anderm mit dem Blauholzextract, ein schwärzer, voluminöser, blasiger, glänzender, höchst leichter Körper erhalten, der in Wasser ganz unlöslich, in Ammoniak, Kali und Natron dagegen leicht löslich war und das Verhalten der Metagallussäuren zeigte. Zur Erleichterung der Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft wurden die Extracte vor dem Erwärmen in Natronlauge aufgelöst; die Operation wurde dadurch ausserordentlich erleichtert. Nach vollständigem Abdampfen der Flüssigkeit wurde ein Product erhalten, das in Wasser leicht löslich war und die gleichen chemischen Eigenschaften zeigte wie das obige. Das Färbvermögen dieses Stoffes, der wohl als ein Natronmetagallat anzusehen ist, war ziemlich bedeutend; er wurde seiner Zeit von CROISSANT und BRETONNIÈRE zum Färben von Leinen- und Baumwollgarn benutzt. In gleicher Weise wie die Farbholzextracte wurden nun auch andere, nicht färbende organische Stoffe behandelt, so Mehl, Kleie, Sägespäne etc., aber ohne dass irgend ein in der Färberei brauchbares Product erhalten wurde. Es wurde nun versucht, die Zusammensetzung der organischen Körper durch Einführung eines neuen Elementes abzuändern, welches den Wasserstoff derselben aufnehmen und sich ihm gewissermaassen substituiren könne. Dazu wurde Schwefel, Jod, Brom etc. in Form von Sulphüren etc. versucht, schliesslich aber aus verschiedenen Gründen, namentlich wegen des billigen Preises, der Schwefel gewählt. Durch Verbindung desselben mit den verschiedenartigsten organischen Stoffen wurde eine fast unbegrenzte Reihe ganz neuer Farbstoffe gebildet, welche von den Entdeckern organische Sulphüre genannt werden. In einzelnen Fällen tritt dabei der Schwefel direct in Verbindung mit dem organischen Körper, ohne einen von dessen Bestandtheilen auszutreiben; die Reaction geht dann bei mässiger Wärme, 100 bis 120° C., vor sich. So ist es z. B. der Fall bei der Aloë. In anderen und zwar den weitaus häufigeren Fällen verbindet sich der Schwefel mit dem Wasserstoff der organischen Stoffe; es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und der Wasserstoff wird durch eine äquivalente Atomzahl Schwefel ersetzt. Dazu ist eine ziemlich hohe Temperatur nothwendig, 250 bis 300° C. und selbst noch mehr. In beiden Fällen aber erhält der behandelte Körper färbende Eigenschaften, die er vorher nicht hatte. Ein und derselbe Stoff kann verschiedene Nüancen ergeben, je nach der angewendeten Temperatur, der Dauer der Operation und der angewendeten Menge der Schwefelverbindung. Im Allgemeinen nähert sich der erhaltene Farbstoff um so mehr dem Schwarz oder wenigstens dem Braun und ist er um so leichter löslich und liefert um so echtere Nüancen, je höher die angewendete Temperatur und je länger die Operationsdauer war. Die auf angegebene Weise erhaltenen Farbstoffe ziehen ziemlich leicht Feuchtigkeit an; sie müssen in gut verschlossenen Blechbüchsen unter Schutz vor Feuchtigkeit aufbewahrt werden. Geschieht dies nicht, so zersetzen sie sich nach einiger Zeit, absorbiren Sauerstoff und werden dann unlöslich, also für Färbereizwecke unbrauchbar. Dasselbe geschieht, wenn die Farbebäder zu lange vor der Verwendung dargestellt werden. In lauem Wasser gelöst besitzen die Farbstoffe ausserordentlich grosse Verwandtschaft zu den Faserstoffen und fixiren sich ohne Anwendung einer Beize kräftig auf denselben. Je älter aber die Lösungen werden, desto geringer wird diese Verwandtschaft, nach vier bis fünf Monaten hört dieselbe sogar auf. Es sollten daher die Lösungen nur immer entsprechend dem Bedarfe hergestellt werden. Auch die Beschaffenheit des zur Lösung verwendeten Wassers ist nicht gleichgültig; so sind kalkhaltige Wasser ganz unbrauchbar, da sie sofort einen flockigen, fast ganz unlöslichen Niederschlag geben. Hätte man also nur derartige Wasser zur Verfügung, so müssten sie vor der Verwendung durch Sodazusatz gereinigt werden. Auch mineralische und organische Säuren bringen in den Lösungen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Niederschläge hervor, die sich aber in alkali-

schem Wasser leicht wieder lösen. Aehnlich wirken Metallsalze, wie Eisen und Kupfersulphat, Zinnchlorür, Alaun, doch sind in diesen Fällen die Niederschläge je nach der Art des in die Verbindung eintretenden Metalloxydes verschieden gefärbt. Besondere Eigenthümlichkeit zeigt das doppeltchromsaure Kali. Dasselbe fällt die Lösungen vollständig und die Niederschläge sind in den meisten Reagentien völlig unlöslich. Aus diesem Grunde ist das doppeltchromsaure Kali zum Fixiren der Farbstoffe auf den Faserstoffen gewählt worden. Wie schon erwähnt, verbindet sich der Schwefel in der Wärme mit dem Wasserstoffe der organischen Körper und es entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff. Das Verfahren eignet sich daher auch zur Darstellung von Schwefelwasserstoff, der in Folge der Verwerthung der Farbstoffe geradezu umsonst erhalten wird. Zum Fixiren der Farbstoffe auf Faserstoffen können alle Agentien verwendet werden, durch welche dieselben aus ihren Lösungen gefällt werden. Dabei ist aber die erhaltene Nüance nicht immer gleich echt. Am besten eignet sich folgende Methode. Die Farbstoffe werden in lauem Wasser gelöst und die Garne oder Zeuge etwa eine halbe Stunde lang in diese Lösung gebracht. Dann werden sie herausgenommen, ausgewunden und eben so lange in ein sehr warmes Bad von doppeltchromsaurem Kali gebracht. Hierauf werden sie in fliessendem Wasser ausgewunden und in den meisten Fällen mit einer kochenden Sodalösung behandelt, welche das nicht ausgewaschene doppeltchromsaure Kali aufnimmt und die Farbe befestigt. Schliesslich wäscht man aus und trocknet. Unter den so darzustellenden Nüancen zeigen einige ein sehr hervorragende Beständigkeit. Auch zum Walzendruck lassen sich die Farbstoffe ohne Schwierigkeit verwenden. Beim Färben von Wolle und Seide ist es in gewissen Fällen zweckmässig, dem Farbebade einige Tropfen einer mineralischen oder organischen Säure, z. B. Essigsäure, zuzusetzen oder auch die Farbstoffe durch eine Säure vollständig auszufällen, den Niederschlag sorgfältig auszuwaschen und ihn dann in einem Alkali zu lösen, das auf die thierischen Faserstoffe ohne nachtheiligen Einfluss ist, z. B. Ammoniak. Ueber die Farbstoffe, die aus verschiedenen organischen Körpern hergestellt werden können, heben wir Folgendes hervor. Der aus dem Humus alter Eichen hergestellte Farbstoff löst sich ausserordentlich leicht in Wasser; er besitzt einen Knoblauch- oder Petroleumähnlichen Geruch und grosse Verwandtschaft zum Faserstoffe. Er giebt eine braune, klare Lösung, die, der Luft ausgesetzt, sich nach einigen Monaten zersetzt und den oxydirten Farbstoff fallen lässt. Die mit ihm erhaltene Nüance wird durch Behandlung mit kochender Sodalauge nicht verändert. In Folge seiner ausserordentlichen Verwandtschaft zum Faserstoff kann man bei einem einzigen Durchgange durch das Farbbad ausserordentlich dunkle Nüancen erhalten, die auch höchst beständig sind gegen Luft und Licht wie gegen mineralische und organische Säuren, selbst starke kaustische Laugen, Seife etc. Der aus Weizenkleie erhaltene Farbstoff kann als Typus einer besonderen Reihe angesehen werden. Seine Darstellung unterscheidet sich von der des Farbstoffes aus Humus dadurch, dass bei letzterem vorher dargestelltes Natriumsulphür verwendet wird, während für ersteren das Natriumsulphür der Art gebildet wird, dass die Weizenkleie mit Schwefelblumen und Aetznatron gemischt wird; in der Wärme des Ofens oder des Trockenraumes bildet sich Natriumsulphür und man hat also dieselben Verhältnisse wie im ersten Falle. Da man aber hierbei die Verhältnisse des Schwefels und Natrons abändern und so verschiedene Nüancen erzielen kann, so ist dieses Verfahren vorzuziehen. Der aus Weizenkleie dargestellte Farbstoff ist leicht und vollständig in Wasser löslich, hat knoblauchartigen Geruch und besitzt grosse Verwandtschaft zum Faserstoff, wie ausserordentliches Färbvermögen. Die gefärbten Stoffe erscheinen nach dem Herausnehmen aus dem Farbebade grünlich, nehmen aber in der Lösung von doppeltchromsaurem Kali eine charakteristische Catechufarbe an, die durch kochende Sodalösung graulich wird. Das letztere ist charakteristisch für die Producte aus Kleie, Mehl, Haaren, Horn etc., überhaupt allen stickstoffhaltigen organischen Substanzen; allerdings besitzen auch einige stickstofffreie Körper, wie Stärke, Glycerin, Weinsäure etc., die gleiche Eigenschaft. Auch die Menge des angewendeten Sulphür hat Einfluss auf das Grauwerden der Farbe in Sodalösung; je grösser dieselbe ist, desto grünlicher ist die Lösung des Farbstoffes in Wasser und desto merklicher die durch Soda hervorgebrachte Umänderung in Grau. Es können demnach sehr leicht verschiedene Nüancen dargestellt werden. Die Farbstoffe aus Weizenkleie, Mehl etc. geben, wie gesagt, bei Behandlung mit doppeltchromsaurem Kali mehr oder weniger lebhafte catechu- und kastanienbraune Nüancen, welche der Luft, dem Lichte und den Säuren gut widerstehen, durch kochende alkalische Lösungen aber in Dunkelgrau, bei Anwendung concentrirter Säuren selbst in Schwarz umgewandelt werden. Diese grauen und schwarzen Farben sind zwar ziemlich echt, werden aber doch durch etwas starke Säuren wieder in die ursprüngliche braune Farbe zurückgeführt, die übrigens durch heisse alkalische Lösung wieder grau oder schwarz wird. Werden sie lange Zeit der Luft ausgesetzt, so werden sie ebenfalls wieder braun, auch schon durch die Zeit allein geschieht dies; die Ursache davon ist wahrscheinlich eine langsame Oxydirung des Farbstoffes. (Schluss folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

July 8

No. 22. **Chemisches Central-Blatt.** 2. Juni 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 20 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber das Wesen des Chlorkalkes und dessen freiwillige Zersetzung, von Carl Opl. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen.

# Wochenbericht.

## 1. Allgemeines und Physikalisches.

**K. L. Bauer,** Nachtrag zu dem Aufsatze: Ueber den *scheinbaren Ort eines in einem dichteren Medium befindlichen Lichtpunktes.* (Pogg. Ann. **154.** 461.)

**H. Helmholtz,** Zur Theorie der *anomalen Dispersion.* (Pogg. Ann. **154.** 582.)

**A. Töpler,** Zur experimentellen *Bestimmung des Diamagnetismus* durch seine Inductionswirkung. (Pogg. Ann. **154.** 600.)

**H. Waldner,** *Elektrische Fallmaschine.* (Pogg. Ann. **154.** 597.)

**F. Rosetti,** Neue Studien über die *Ströme der Elektrisirmaschinen.* (Poggend. Ann. **154.** 507.)

**F. C. G. Müller,** Ueber ein einfaches *Verfahren zur Auffindung der Pole eines Stabmagnetes.* (Pogg. Ann. **154.** 474.)

**C. Braun,** Ueber die *unipolare Elektricitätsleitung* durch Gasschichten von verschiedener Leitungsfähigkeit. (Pogg. Ann. **154.** 481.)

**E. v. Qvanten,** Einige Bemerkungen zur Helmholtz'schen *Vocallehre.* (Pogg. Ann. **154.** 522.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**J. Thomsen,** *Thermochemische Untersuchungen:* Die Sauerstoffverbindungen des Chlors, des Broms und des Jods; die Säuren des Phosphors und Arsens. (J. prakt. Chem. N. F.) **11.** 133; vergl. die einzelnen früheren Mittheilungen des Vfs.)

**H. F. Weber,** Die *spec. Wärmen der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium.* 1. Abth.: *Die Abhängigkeit der spec. Wärme der isolirten Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium von der Temperatur.* Die Thatsachen und allgemeinen Gesichtspunkte, um welche die Wärmelehre durch die vorliegenden experimentellen Untersuchungen bereichert worden ist, lassen sich in folgende drei Gruppen zusammenfassen.

1. Die spec. Wärmen der isolirten Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium haben mit wechselnder Temperatur ausserordentlich verschiedene Werthe. Von den niedrigsten herstellbaren Temperaturgraden an nehmen die spec. Wärmen dieser Elemente mit steigender Temperatur stetig zu und bleiben schliesslich von einer bestimmten Temperatur an nahezu constant. Diese Temperatur liegt für Kohlenstoff und Bor in der Nähe von 600°, für Silicium bei etwa 200°. Es steigt die spec. Wärme des Kohlenstoffes auf den 7fachen, die des Bors auf den $2^1/_2$fachen Betrag, wenn sich die Temperatur von —50° auf 600° erhöht. Die Natur der Function, welche die Abhängigkeit der spec. Wärme $\gamma_T$ von der Temperatur $T$ ausdrückt, scheint für alle drei Elemente dieselbe zu sein und die Formel zu besitzen

$$\gamma_T = A - B\frac{1+hT}{e^{qT}} \quad \left| \begin{array}{l} A>B \\ q>h \end{array} \right.,$$

wo $A$, $B$, $q$ und $h$ constante positive Grössen darstellen und $T$ die vom absoluten Null-

punkte an gezählte Temperatur bedeutet. Die spec. Wärme der Elemente ist also im Allgemeinen keine Constante; der physikalische Zustand der Elemente ist für die spec. Wärme von ebenso wesentlicher Bedeutung wie die chemische Natur. Die bisher von den Physikern allgemein gemachte Annahme, dass die Temperatur nur einen höchst unbedeutenden Einfluss auf die Grösse der spec. Wärme der Elemente ausübe, der sich ohne Schwierigkeit durch die von der Wärme hervorgerufenen Aenderungen der molecularen Structur erklären lasse und in Bezug auf das Grundgesetz der spec. Wärme der Elemente vollständig vernachlässigt werden dürfe, ist von jetzt an nicht mehr zulässig.

2. Die nahezu constant bleibenden Endwerthe, welche die spec. Wärmen des Kohlenstoffes, des Bors und des Siliciums mit wachsender Temperatur erreichen, sind in runder Zahl 0,46, 0,50 und 0,205. Die Producte dieser Zahlen in die aus den Dampfdichtebestimmungen gefolgerten Atomgewichte dieser Elemente, 12, 11 und 28 liefern als Atomwärmen die Grössen 5,5, 5,5, 5,8, Werthe, die sich den Atomwärmen der Metalle und der übrigen festen Metalloide unmittelbar anschliessen (Aluminium besitzt die Atomwärme 5,7, Schwefel die Atomwärme 5,5). Kohlenstoff, Bor und Silicium treten also von einer bestimmten Temperatur an in das Gültigkeitsbereich des Dulong-Petit'schen Gesetzes ein und bleiben bei weiter wachsender Temperatur innerhalb desselben. Die drei merkwürdigen Ausnahmen des Dulong-Petit'schen Gesetzes, denen man bisher rathlos gegenüberstand, sind hierdurch beseitigt; das Dulong-Petit'sche Gesetz über die spec. Wärme fester Elemente ist jetzt zum ausnahmslosen, also strengen Gesetze geworden. Die Formulirung dieses Gesetzes muss aber nach der Beseitigung seiner Ausnahmen in etwas anderer Weise als bisher gefasst werden; etwa so: „Die spec. Wärmen der festen Elemente variiren mit der Temperatur; für jedes Element giebt es aber einen Punkt $T_0$ in der Temperaturscala, von welchem an die Veränderlichkeit der spec. Wärme mit wachsender Temperatur $T$ ganz unbedeutend wird. Das Product aus dem Atomgewichte in denjenigen Werth der spec. Wärme, welcher den Temperaturen $T > T_0$ zukommt, liefert für alle festen Elemente einen nahezu constanten, zwischen 5,5 und 6,5 liegenden Werth."

Die Grössen der Atomgewichte der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium sind jetzt endgültig festgesetzt: die kleinsten, bisher in den Molekülen gasförmiger Verbindungen gefundenen Quantitäten 12, 11 und 28 dieser Elemente sind nicht Multipla der wahren Atomgewichte, sondern die wahren Atomgewichte selbst.

3. Alle undurchsichtigen Modificationen des Kohlenstoffes (die graphitischen, dichten und porösen Formen) zeigen dieselbe spec. Wärme. Die bisherige entgegengesetzte Annahme beruht auf fehlerhaften Untersuchungen. Unterhalb der Rothgluth giebt es in thermischer Beziehung nur zwei verschiedene allotropische Modificationen des Kohlenstoffes: die durchsichtige und die undurchsichtige. Die spec. Wärmen dieser beiden Modificationen unterscheiden sich um so mehr, je niedriger die ihnen zugehörige Temperatur ist; mit wachsender Temperatur nähern sie sich einander stetig, um von etwa 600° an identisch zu werden. Von der Glühhitze an giebt es bezüglich der spec. Wärme keine verschiedenen allotropischen Modificationen des Kohlenstoffes; von dem Punkte der Temperaturscala an, wo der optische Unterschied der beiden Modificationen des Kohlenstoffes schwindet, fällt auch der thermische Unterschied.

Aus einer Reihe von Thatsachen leitete Kopp (1864) die Regel ab: die verschiedenen allotropischen Modificationen einer Substanz haben dieselbe spec. Wärme. Diesem Satze standen bisher die an den verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffes gemachten Erfahrungen diametral gegenüber. Durch diese Untersuchungen ist constatirt, dass sich auch der Kohlenstoff dieser Regel fügt, freilich nicht unbedingt, sondern erst von einer bestimmten Temperatur an. Auch nach dieser Richtung haben diese Untersuchungen eine Anomalie beseitigt. (Pogg. Ann. **154**. 367. 553.)

## 3. Anorganische Chemie.

**H. Schiff**, Zur *Constitution des Chlorhydrates*. Vf. spricht in Bezug auf die Mittheilung von Görner (C.-Bl. 1875. 258) sein Bedenken gegen die Ansicht aus, dass dasselbe ein Hydrat der unterchlorigen Säure sei, und stützt sich dabei auf Beobachtungen, die er vor längerer Zeit (im Winter 1858/59) in Bern zu sammeln Gelegenheit hatte. (Ber. Chem Ges. **8**. 419)

**O. Brenken**, Ueber das *Chlorjod*. Auf Veranlassung von Loth. Meyer hat Vf. zur Prüfung der Frage, ob das Jod mehr als 3 At. Chlor, oder ausser diesem noch Sauerstoff zu binden vermöge, neue Versuche angestellt. Dieselben haben ein negatives Resultat geliefert, jedoch die Kenntniss des Jodtrichlorids in einigen Punkten ergänzt und berichtigt. Zunächst beschreibt er die Darstellung des Körpers und dann dessen Verhalten in der Wärme. Nach der Angabe der Hand- und Lehrbücher soll das Jodtrichlorid bei 25° unter Verlust von Chlor, das es in der Kälte wieder aufnimmt, schmelzen. Dies ist aber nur richtig, wenn die Schmelzung in Luft oder einem anderen indifferenten Gase vorgenommen wird. Es schmilzt dabei aber nicht das Trichlorid, sondern das aus ihm durch Dissociation

entstandene Monochlorid. In einer Atmosphäre von Chlor schmilzt das Trichlorid nicht. Es dissociirt sich in derselben erst bei einer erheblich über 25° liegenden Temperatur, die um so höher ist, je grösser der Druck und die Dichte des Chlorgases sind. Unter dem Drucke einer Atmosphäre zerfällt das Trichlorid im Chlorgase erst bei 67° zu Monochlorid und Chlor, die sich bei 60° wieder zu einem gelben Sublimate von Trichlorid vereinigen. In einer zugeschmolzenen, mit Chlor gefüllten Röhre trat der Zerfall auch bei 86° C. noch nicht ein. Dieses eigenthümliche Verhalten lässt sich leicht durch einen einfachen *Vorlesungsversuch* zur Anschauung bringen. Man verflüchtigt reines Jod in einem nicht zu raschen Strome überschüssigen Chlors bei gelinder Wärme und leitet den Dampf durch starkwandige 15—20 Mmtr. weite Röhren. Das Trichlorid setzt sich dann als citronengelbes krystallinisches Sublimat in letzteren an. Durch sorgfältiges Zuschmelzen, ohne das überschüssige Chlor zu verdrängen, stellt man sich daraus zwei Röhrenstücke von 100—150 Mm. Länge dar, befestigt dieselben in einem Halter und taucht sie in ein grosses Becherglas voll Wasser, so dass nur die Spitzen herausragen. Erwärmt man nun das Wasser bis auf 70 oder 80°, so bleibt der Inhalt beider Röhren gelb. Erhitzt man aber die ausgezogene Spitze des einen Rohres mit der Flamme eines Bunsen'schen Brenners, so wird sie mit grosser Gewalt aufgeblasen, es entweicht Chlor, während an den Wänden des Rohres braunrothes Einfachchlorjod in Tropfen herabrinnt. Enthält das andere Rohr nicht zu viel Trichlorid, so kann man ohne grosse Gefahr durch weitere Steigerung der Temperatur auch dieses dissociiren. Schmilzt man das geöffnete Rohr sogleich wieder zu und lässt beide erkalten, so erhält das nicht geöffnete sofort wieder seinen gelben Beschlag von Trichlorid; in dem geöffneten bleibt das entstandene Monochlorid noch einige Zeit flüssig, erstarrt dann aber bald zu glänzenden dunkelrothen, fast schwarzen, prismatischen Krystallen, deren manchmal ein einziger fast die ganze Länge des Rohres durchsetzt. Daneben bleibt stets ein kleiner Rest von Trichlorid. Es scheint, dass dessen Gegenwart die Krystallisation des Monochlorides einleitet oder begünstigt, denn für sich allein bleibt letzteres bekanntlich oft Monate und Jahre lang flüssig. Möglich auch, dass der flüssige Zustand durch einen kleinen Ueberschuss von Jod veranlasst wird. (Ber. Chem. Ges. **8**. 487.)

**P. Melikoff**, Ueber die *Dichte des aus Dreifachchlorjod entstehenden Dampfes*. Die in der vorstehenden Mittheilung angegebene Beobachtung, dass das Jodtrichlorid in einer Atmosphäre von Chlorgas eine ziemlich grosse Beständigkeit besitzt, liess es möglich erscheinen, dass sich dasselbe auch unzersetzt verflüchtigen werde. Vf. hat zur Erörterung dieser Frage Dampfdichtebestimmungen ausgeführt, aus denen sich ergeben hat, dass der Dampf des Jodtrichlorides schon bei 77° C. und dem Drucke einer Atmosphäre auch bei Ueberschuss von Chlor vollständig zu Monochlorid und Chlor zerfällt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 490.)

**Endemann**, *Lösliche basische Zirkonerdesalze*. (J. prakt. Chem. [N. F.] **11**. 219.)

## 4. Organische Chemie.

**G. Bruylants**, *Darstellungsmethode der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe mittels der Aldehyde* $C_n H_{2n+1}COH$. Die von Henry veröffentlichte allgemeine Darstellungsmethode der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe aus den genannten Aldehyden (Umwandlung derselben in Chloride oder Bromide und Entziehung von 2 Mol. HCl oder HBr), hat Vf. auf den Valeryl-, Oenanthyl- und normalen Butylaldehyd angewendet. Aus *Valeraldehyd* wurde durch Einwirkung von Phosphorchlorbromid Amylidenbromid dargestellt, dieses mit alkoholischer Kalilösung am Rückflusskühler erhitzt und in Monobromamylen umgewandelt, und letzteres endlich in geschlossenen Röhren einige Stunden lang mit einer Kalilösung erhitzt. Dadurch erhielt man das Isopropylacetylen $(CH_3)_2 = CH - C \equiv CH$ in Form einer farblosen sehr beweglichen und leichten Flüssigkeit, die den charakteristischen knoblauchartigen Geruch der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe besitzt; spec. Gew. 0,652 bei 11°, Dampfdichte 2,46 (ber. 2,37). Von diesem Kohlenwasserstoffe können mehrere Isomere bestehen. Der einzige, der bis jetzt gut bekannt war, wurde durch Reboul unter dem Namen *Valerylen* beschrieben u. besitzt die Constitutionsformel $(CH_3)_2 = C = C = CH_2$. Einen zweiten, der durch Friedel entdeckt wurde, erhält man aus Methylbutyron; er ist acetylenartig und besitzt die Structurformel $CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CH$.

Aus *Oenanthylaldehyd* wurde auf ähnliche Weise *Oenanthyliden* dargestellt (von Limpricht entdeckt und von Ruben später eingehender untersucht). Dasselbe siedet bei 165°, besitzt den charakteristischen lauchartigen Geruch und die bekannten Reactionen der Acetylenkörper. Seine Constitutionsformel ist $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$.

*Butylaldehyd* endlich wurde in Butylendichlorid verwandelt u. dieses mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, wodurch ein Crotonylen, das wahrscheinlich dem aus Methyläthylketon ähnlich, gewonnen wurde. Hierauf wird Vf. später zurückkommen. (Ber. Chem. Ges. 1. 406.)

**G. Bruylants**, Allgemeine Methode zur *Darstellung acetylenartiger Kohlenwasserstoffe mittels der Acetone* $C_n H_{2n+1}COCH_3$. Diese Acetone können als Uebergangspunkte

acetylenartiger Kohlenwasserstoffe betrachtet werden. Man ersetzt zunächst den Sauerstoff durch 1 Mol. Cl oder Br und scheidet dann 2 Mol. HCl oder HBr durch kaustisches Kali in alkoholischer Lösung ab, wie in der vorigen Mittheilung für die gewöhnlichen Acetone gezeigt wurde. Phosphorchlorid giebt die besten Resultate. Aus Methylbutylaceton wurde auf diese Weise *Orthopropylacetylen*, aus Methyläthylaceton ein *Crotonylen* und aus Methylmonylaceton (aus Rautenöl) das *Rutyliden*, $C_9H_{12} - C \equiv CH$, gewonnen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 410.)

**G. Bruylants**, Einwirkung von HCl *auf Valeraldehyd*. Leitet man durch stark abgekühlten Valeraldehyd einen Strom von trockner Salzsäure, so wird dieselbe stark absorbirt. Die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet sich bald in zwei Schichten; die untere ist Wasser, welches man decantirt. Man destillirt das ölige Product, nachdem man es über $CaCl_2$ getrocknet hat. Es geht zwischen 150 und 250° ganz über. Es hat sich ein grosser Theil von dem Aether $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}Cl\\C_5H_{10}Cl\end{matrix}\right\}O$ gebildet. Dieser siedet bei 180°. (Ber. Chem. Ges **8**. 414.)

**G. Kasanzeff**, Ueber die Einwirkung von *Jodwasserstoffsäure auf Aceton und Phoron*. Nimmt man reines, käufliches Aceton (Siedep. 56—59°), so erhält man mit HJ aus 50 Grm. Aceton circa 45 Grm. Jodmethyl. Wendet man dagegen Aceton an, das aus der zweifach-schwefligsauren Verbindung abgeschieden ist, so erhält man keine Spur von Jodmethyl. Es ist also im käuflichen, reinen Aceton bis zu 20 p. c. Methylalkohol vorhanden. Phoron verbindet sich mit Jodwasserstoffsäure und giebt $C_9H_{16}J_2O$. Diese Verbindung siedet nicht ohne Zersetzung, krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, schmilzt bei + 13° und zersetzt sich nicht durch Wasser. Mit alkoholischer Kalilauge versetzt, bildet es Phoron, das bei 28° schmilzt und bei 196° siedet. Diese Arbeit wird fortgesetzt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 435.)

**L. Henry**, *Additionsproducte des Allylamins*. Das Allylamin verbindet sich mit Brom unter heftiger Reaction; auf diese Weise erhält man nur ein harziges Product. Die Salze geben aber bessere Resultate: die Reaction geht glatt vor sich, wenn man das Brom mit einer wässrigen, salzsauren Allylaminlösung mischt. Das Product, $(C_3H_5Br_2NH_2)HCl$, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in schön ausgebildeten Prismen. Mit Platinchlorid giebt es ein in schönen, rothen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung $[(C_3H_5Br_2NH_2)HCl]_2PtCl_4$. Durch Einwirkung von kaustischen Alkalien auf $(C_3H_5Br_2HN_2)HCl$ erhält man *Allylamindibromid*, $(C_3H_5Br_2NH_2)$. Dieses ist ein in Wasser sehr wenig lösliches Oel; über Schwefelsäure getrocknet bildet es eine harzige, braune Masse, welche nach Vf's. Ansicht, ein mehr oder weniger verändertes Dibromid ist. Es ist in der That nicht mehr gelungen, daraus das ursprüngliche krystallisirte, chlorwasserstoffsaure Salz zu bekommen. Chlorjod (JCl) verbindet sich auch leicht mit wässrigem salzsauren Allylamin. Das Product $(C_3H_5JClNH_2)HCl$ ist in Wasser löslich, krystallisirt nicht und bildet beim Trocknen eine harzige Masse; mit Platinchlorid giebt es ein Doppelsalz, welches in kaltem Wasser wenig löslich ist, aber aus warmem Wasser in schönen, gelbrothen Platten krystallisirt und die folgende Zusammensetzung: $[(C_3H_5JClNH_2)HCl]_2PtCl_4$ besitzt. Alle diese Producte wurden analysirt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 399.)

**L. Henry**, Ueber *Propargylverbindungen*. Zu den früher dargestellten Propargylverbindungen giebt Vf. jetzt noch zwei neue: Das Chlorid, $C_3H_3Cl$, durch Einwirkung von $PCl_5$ auf Propargylalkohol als eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch, in Wasser unlöslich, spec. Gew. 1,0454 bei 5°, Dampfdichte 2,61 (ber. 2,57); und das Jodid, $C_3H_3J$, durch Einwirkung von Jod und rothem Phosphor auf Propargylalkohol als einen weissen, in Alkohol und Aether löslichen, krystallinischen Körper, der bei 43—45° schmilzt. — Der Propargylalkohol mit Aetzkali erhitzt zerfällt glatt in Acetylen und Ameisensäure: $C_3H_3OH + KHO = C_2H_2 + CHKO_2$. Diese Reaction ist ein sehr interessanter *Vorlesungsversuch* und beweist, dass der Propargylalkohol die Formel $OH \equiv C - CH_2OH$ besitzt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 394.)

**M. Fileti**, *Kupferglykosat*. Man löst 2 Th. Glykose und 6 Th. Kalihydrat in Wasser und fügt unter Umschütteln und Vermeidung von Erwärmung so lange eine conc. Lösung von Kupferacetat zu, als der entstandene Niederschlag sich auflöst. Filtrirt man in 200 Gr. starken Alkohol, so scheiden sich blaue Flocken ab, die man im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Frisch bereitet löst sich die Verbindung in Wasser, verliert aber die Löslichkeit nach einiger Zeit. Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen grüne Flocken ab. Die alkoholische Lösung giebt beim Kochen Kupferoxydul. Der Kupfergehalt entspricht der Formel $C_6H_6Cu_3O_6$, $2H_2O$. Bei Anwendung von Kupfersulphat statt des Acetats wurde einmal ein Glykosat mit 64,48 p. c. Kupfer erhalten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 441; Gazz. Chim. 5. 2.)

**P. Jannasch**, Ueber *Trimethylbenzol*: 1. aus krystallisirtem Bromxylol, 2. aus Dibromtoluol, 3. gebildet als Nebenproduct aus Dibromxylol bei dessen Ueberführung in Durol (Anm. Chem. **176**. 283.)

**Paterno** und **Fileti**, Ueber *Kaliumxylolsulphat*. Die Vff. haben dasselbe mit Cyankalium destillirt und dabei ein braunes Oel erhalten, dessen zwischen 200 und 280° siedender Antheil ein nicht in reinem Zustande abscheidbares Nitril enthält. Wird dieser Theil

mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzt, dann der Alkohol abgedunstet und Wasser zugesetzt, so erhält man eine blaue Krystallmasse. Oefters aus kochendem Wasser umkrystallisirt, führt dieselbe schliesslich zu weissen Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel des *Amids der Carbocymolsäure*, $C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\CO.NH_2\end{cases}$ entspricht. Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform; sie schmilzt bei 138—139°. Schmelzung mit Kali führte bei der zu Gebot stehenden, kleinen Menge zu keinem weiteren Aufschluss. (Ber. Chem. Ges. **8**. 442; Gazz. Chim. **5**. 30.)

**H. Schiff,** Ueber das *Dianilinhydrin*. In Bezug auf dieses Anilinderivat des Glycerins (vergl. Claus und Dörrenberg C.-Bl. 1875. 228) theilt Vf. mit, dass er schon seit mehreren Jahren die Resultate einer Untersuchung besitze, welche zeigt, dass die aus dieser Verbindung bei etwa 200° entstehenden Producte aus unter Wasserabscheidung sich bildenden Condensationsproducten des Dianilids bestehen. (Ber. Chem. Ges **8**. 442.)

**Paterno** und **Spica,** Ueber *Paratolunitril*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}$. Dieses haben die Vff. aus Paratololuylsäure (durch Oxydation von Cymol erhalten) durch Destillation mit Kaliumsulphocyanat dargestellt. Aus dem Rohproduct wurde das Nitril durch einen Dampfstrom abgetrieben. Es ist eine dem Benzonitril sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 217,8° siedet, in einer Kältemischung erstarrt und dann erst bei 28,5° schmilzt. Es wurde auch durch Destillation von Kaliumparatoluolsulphat mit Cyankalium dargestellt, aber in diesem Falle nicht so rein erhalten. In weingeistiger Lösung vereinigt es sich mit $H_2S$ zum Sulphamid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CS.NH_2\end{matrix}$. Gelbliche Krystalle, welche bei 168° schmelzen und in weingeistiger Lösung durch Zn und HCl in *Paratolylamin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CH_2.NH_2\end{matrix}$ übergehen. Letzteres wurde nach Zusatz von Kali durch Aether ausgezogen und als Chlorplatinat analysirt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 441; Gazz. Chim. **5**. 25.)

**F. Beilstein,** Ueber die Einwirkung von *Antimonpentachlorid oder chroms. Kali und Salzsäure auf Chlorsalylsäure (Orthochlorbenzoësäure)*. Hierbei bildet sich Orthodichlorbenzoësäure, die bei 150° schmilzt und bei ca. 300° ohne Zersetzung überdestillirt. 1 Thl. der Säure löst sich in 1193 Thl. Wasser bei 11°. Bariumsalz, $[C_7H_3Cl_2O_2]Ba+3H_2O$, löst sich in 39,8 Thl. Wasser bei 14,4°. Kalksalz $[C_7H_3Cl_2]Ca+2H_2O$, Bleisalz $[C_7H_3Cl_2O_2]Pb+H_2O$, Kupfersalz $[C_7H_3Cl_2O_2]Cu+2H_2O$. Der Aether, $C_7H_3Cl_2O_2.C_2H_5$, siedet bei 271°; spec. Gew. 1,3278 bei 0°. Das Amid, $C_7H_3Cl_2O.NH_2$, krystallisirt in Nadeln, die bei 155° schmelzen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 435.)

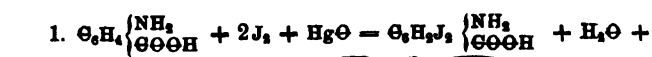
**Dav. Mc. Creath,** Einwirkung von *Säureanhydriden auf Guanidin und Derivate desselben*. Vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 69) hat Vf. gezeigt, dass durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Guanidin Dibenzoylharnstoff erhalten wird. — In Fortsetzung dieser Untersuchungen hat sich ergeben, dass, wenn man Säureanhydride auf substituirte Guanidine einwirken lässt, man nicht Harnstoffe, sondern weiter substituirte Guanidine bekommt. Auf diese Weise wurde aus Triphenylguanidin und Benzoësäureanhydrid *Dibenzoyltriphenylguanidin* dargestellt nach

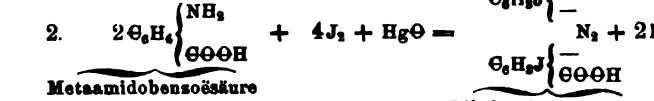
$$C_6H_5.NC\begin{matrix}NH(C_6H_5)\\NH(C_6H_5)\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O = C_6H_5.NO\begin{matrix}N<\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5\end{matrix}\\N<\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_5O\end{matrix}\end{matrix} + H_2O.$$

Essigsäure giebt unter gleichen Bedingungen *Diacetyltriphenylguanidin*.

Aus Diphenylguanidin wurde durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid ein dibenzoylirtes Product erhalten. Essigsäure scheint in derselben Weise zu wirken. Vf. wird diese Reaction auch auf andere Amine (Urethan) ausdehnen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 383.)

**R. Benedikt,** Ueber die Einwirkung von *Jod und Quecksilberoxyd auf Metaamidobenzoësäure*. Die bei 173° schmelzende Metaamidobenzoësäure giebt, nach der Methode von Hlasiwetz und Weselsky mit Jod und Quecksilberoxyd behandelt zwei verschiedene Producte. *Dijodamidobenzoësäure*, $C_6H_2J_2.NH_2.COOH$, in farblosen, langen, nadelförmigen, in Wasser ganz unlöslichen, in Benzol schwer, in Alkohol, Aether, kohlens. und ätzenden Alkalien sehr leicht löslichen Krystallen; und *Dijodazobenzoësäure* in Form eines rothen amorphen Körpers, der in Alkalien mit intensiv rothbrauner, in Salzsäure mit schön blauer Farbe löslich ist, bei der Behandlung mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung schnell eingelb wird, an der Luft aber sofort wieder eine braunrothe Farbe annimmt. Die Entstehung dieser beiden Verbindungen wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:





(Ber. Chem. Ges. 8. 384.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**J. Boehm**, Ueber die *Function des Kalkes bei Keimpflanzen der Feuerbohne*. Mit Untersuchungen über die organische Leistung einiger Aschenbestandtheile höherer Pflanzen beschäftiget, kam der Vf. bald zur Ueberzeugung, dass, um hierbei zu einem befriedigenden Resultate zu gelangen, vorerst die Frage zu entscheiden ist, ob die mineralischen Nährstoffe nur zur Bildung von organischer Substanz dienen oder auch beim Aufbaue des Zellleibes aus bereits assimilirten Nährstoffen betheiliget sind. Zur Beantwortung dieser Frage schien ihm die Thatsache, dass aus grossen und kleinen Feuerbohnen und aus solchen, bei denen ein Samenlappen entfernt wurde, unter normalen Verhältnissen Pflanzen gezogen werden können, die sich an Stärke und Ueppigkeit durchschnittlich nicht von einander unterscheiden, den Weg zu weisen. Falls die Aschenbestandtheile zur Umbildung der organischen Substanz in Theile des Pflanzenleibes nothwendig sind, wäre es wohl, so schloss der Verfasser, zu vermuthen, dass möglicher Weise in den Samen, welche bekanntlich relativ arm sind, gerade an jenen mineralischen Stoffen, die in den vegetativen Organen in grosser Menge vorhanden sind, zwischen diesen und den organischen Baustoffen ein physiologisches Missverhältniss bestehen würde. Sollte sich dies bestätigen, so würden sich die weiteren Fragen und die Methoden zu deren Beantwortung von selbst ergeben. Die Resultate und Schlüsse, zu denen der Vf. bei seinen diesbezüglichen Untersuchungen gelangte, fasst derselbe in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die in destillirtem Wasser gezogenen Keimpflanzen von Phaseolus multiflorus sterben früher oder später, stets aber vor dem völligen Verbrauche der organischen Reservenahrung durch Erschlaffung und Verschrumpfung des Stengels unterhalb der Endknospe. Einem gleichen Schicksale verfallen die etwas weiter entwickelten Stielenden der Primordialblätter. 2. Dieses Absterben wird durch die verschiedenen Kalksalze (auch durch das Chlorcalcium in sehr verdünnten Lösungen [1 pro 3 Mille]) verhindert. 3. Der Kalk kann durch keine andere Base ersetzt werden; kohlensaure Magnesia für sich wirkt geradezu schädlich. 4. Bohnenkeimpflanzen, welche gleichzeitig und in demselben Gefässe in destillirtem Wasser gezogen werden, sterben unter obigen Erscheinungen in sehr verschiedenen Entwickelungsstadien, die einen schon, nachdem der Stengel kaum die Länge von 2—3 Ctm. erreicht hat; andere erst, nachdem sie sich bis auf 30 bis 40, ja selbst 50 Ctm. gestreckt haben. Das Samengewicht ist hierbei nicht massgebend. 5. Die Ursache dieses verschiedenzeitigen Absterbens der Bohnenkeimpflanzen gleicher Cultur in destillirtem Wasser ist eine individuelle und offenbar durch den verschiedenen Kalkgehalt der Samen bedingt. 6. Die Aschenbestandtheile der Primordialblätter von in destillirtem Wasser gezogenen Pflanzen sind nicht geringer als die der gleichartigen Blätter der bei Kalkzufuhr cultivirten Schwesterpflanzen. 7. Der Kalk spielt bei der Umbildung der organischen Baustoffe in Formbestandtheile des Pflanzenleibes dieselbe wichtige Rolle wie bei der Metamorphose der Knorpel in Knochen. 8. Der Kalk ist für die Bildung von Stärke aus Kohlensäure völlig belanglos. Grüne, amylumfreie Primordialblätter, deren Stiele bereits einschrumpften, in denen somit sicher kein disponibler Kalk mehr vorhanden war, bildeten unter sonst günstigen Bedingungen schon während 3 bis 5 Minuten unverkennbare Stärkespuren und waren nach einer halbstündigen Versuchsdauer ganz damit erfüllt. 9. Bei den in destillirtem Wasser gezogenen Bohnenkeimlingen tritt eine höchst merkwürdige Stockung der Stärkeleitung von den Cotylen zur Stengelspitze auf. Während bei vergeilten Pflanzen, welche auf kalkhaltiger Unterlage gezogen wurden, die oberen Theile der gegen 40 bis 50 Ctm. langen Stengel nach Behandlung mit Kalilauge, Wasser, Essigsäure und Jod ganz schwarz werden und die unteren, bei noch ganz prallen Cotylen, nur im Stärkeringe Amylum führen, ist gerade das Umgekehrte der Fall bei den in kalkfreien Flüssigkeiten gezogenen Pflanzen: die Stärke bleibt in den Mark- und Rindenzellen des ersten Internodium angesammelt. 10. Die Rolle, welche der Kalk bei dem Transporte der Stärke aus den Reservekammern zu den natürlichen Verbrauchsstätten spielt, ist bisher völlig räthselhaft. (Wien. Anz. 1875. 92.)

**W. Pillitz**, Studien über die *Bodenabsorption*. (Ztschr. anal. Chem. 14. 55.)

**Ed. Marquis**, Untersuchung über die Frage, *welcher Smilaxsorte gebührt der Vorzug bei Anfertigung der in der Medicin gebräuchlichen Präparate?* 14 Smilaxsorten wurden nach folgenden Richtungen hin untersucht: Feuchtigkeitsbestimmung; Bereitung des weingeistigen Auszuges und des spirituösen Extractes aus der Wurzel; Bearbeitung des spirituösen Extractes, dessen Prüfung auf Zucker und Smilacin; Darstellung des wässerigen Extractes und Bestimmung des darin enthaltenen Schleimes; Schleimeinäscherung und Gewichtsmenge des aschefreien Schleimes; Bestimmung des Stärkemehlgehaltes in den Smilaxsorten; Bestimmung des Aschengehaltes. (Arch. Pharm. [3] 6. 331.)

**Cl. Winkler**, Zur *Bestattungsfrage*. Obwohl die Möglichkeit der vollkommen geruchlosen Leichenverbrennung ausser Zweifel steht, wird doch die durchgängige Einführung der Feuerbestattung, abgesehen von den ethischen Bedenken, schon am Kostenpunkte scheitern müssen. Dass kleinere Ortschaften unter Aufwendung eines grossen Kapitales ebenfalls einen Verbrennungsapparat bauen und bei jedem einzelnen Sterbefalle besonders in Gluth bringen sollten, erscheint doch zu unpraktisch, und der Vorschlag von Küchenmeister, in solchen Fällen die Leichen unter Wasser aufzubewahren, bis eine genügende Anzahl für eine Verbrennungscampagne zusammengekommen ist, kann höchstens dem Anatomen annehmbar erscheinen.

Es ist ferner erwähnenswerth, dass die Verwesung den im menschlichen Körper enthaltenen Stickstoff der Hauptsache nach in assimilirbarer Form an die Humusdecke der Erde und an die den Untergrund durchrieselnden Wässer überführt, während er bei der eigentlichen Verbrennung in gasförmigem Zustande frei wird, sich der Atmosphäre beimengt und dadurch für die Pflanzenernährung verloren geht.

Bevor man an ein völliges Aufgeben der bestehenden Begräbnissweise denkt, sollte man sich wohl fragen, ob diese nicht einer Verbesserung fähig wäre, welche die Beseitigung der mit Recht getadelten und gefürchteten Uebelstände in sich schliesst. Ihre Lösung würde darin bestehen, dass man ein Mittel ausfindig machte, welches den Verlauf der Verwesung ermöglichte und beschleunigte, welches die dabei entstehenden Producte derart zu verändern vermöchte, dass die Anhäufung von Fettsubstanz um den Leichnam und die Sättigung der als Decke dienenden Erdschicht mit fettähnlichen Substanzen verhindert würde, wodurch ein stetiges Lockerhalten des Erdreiches u. damit der ununterbrochene ausreichende Sauerstoffzutritt herbeigeführt werden müsste. Als ein solches Mittel schlägt Vf. den gebrannten Kalk vor, mit welchem die Gruft um den Sarg herum etwa fusshoch auszufüllen wäre. (Arch. Pharm. 215. 467.)

## 7. Analytische Chemie.

**G. Tissandier**, Ueber die *Bestimmung der Kohlensäure* in der Luft am Bord des Ballons Zenith. Am 23. März dieses Jahres 6 Uhr 20 Min. Abends erhoben sich in dem Ballon Zenith Tissandier, Jobert, Crocé-Spinelli und Sivel von der Gasanstalt zu la Villette u. landeten am anderen Tage Nachmittag 5 Uhr in Monplaisir unweit des Bassin d'Arcachon an der Küste des Meerbusens von Gascogne. Die Höhe, welche der Ballon einhielt, variirte zwischen 700 und 1100 Mtr. Während dieser Fahrt wurden verschiedene Beobachtungen am Barometer, Thermometer, Hygrometer, Psychrometer, mit der Magnetnadel, dem Spectroskope, dem Elektroskope etc. ausgeführt und ausserdem auch mehrere Kohlensäurebestimmungen vorgenommen. Der hierzu benutzte Apparat war folgendermassen construirt. Er bestand aus zwei cylindrischen Glasröhren von 0,38 Mtr. Länge und 0,03 Mtr. Durchmesser, welche so miteinander verbunden waren, dass ein Luftstrom, nachdem er die eine Röhre von unten nach oben passirt hatte, die zweite in derselben Richtung durchstrich. Beide Röhren waren mit ausgeglühten Bimssteinstücken gefüllt und diese mit einer reinen Kalilösung benetzt. Die Luft wurde 6 Mtr. unterhalb der Gondel geschöpft und mittels eines Aspirators durch die Röhren gesaugt. Bevor sie in dieselbe eintrat, hatte sie eine mit Baumwolle gefüllte U-Röhre zu passiren, und am anderen Ende des Apparates war eine Waschflasche mit Barytwasser eingeschaltet, welches während der ganzen Versuchsdauer klar blieb. Der Aspirator enthielt 22 Liter einer Mischung aus 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. Wasser. Der erste Versuch begann am 23. März 8 Uhr 45 Min. Abends in einer Höhe von 900 Mtr. über dem Meeresspiegel. Er dauerte bis 10 Uhr 7 Min. des Abends. Während dieser Zeit passirten 110 Lit. Luft durch das Absorptionsrohr und die Höhe des Ballons variirte nur ungefähr um 100 Mtr. Der zweite Versuch wurde am 24. März 3 Uhr 35 Minuten früh begonnen und endigte 4 Uhr 30 Min. Während dieser Zeit hatte der Ballon eine immer gleiche Höhe von 1000 Mtr., und 66 Lit. Luft wurden durch das Absorptionsrohr gegangen. Die Röhren wurden wohl verschlossen und unversehrt zurückgebracht. Man bestimmte die absorbirte Kohlensäure auf folgende Weise. Ein Trichterrohr wurde mittels eines Korkes auf die Röhren gesetzt und verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen hineingefüllt. Die entweichende Kohlensäure sammelte man über Quecksilber in einem graduirten Rohre. Schliesslich erhitzte man den Apparat, um die letzten Spuren von Kohlensäure zu verjagen. Die Kohlensäure wurde dann durch Kali absorbirt und das verschwun-

dene Volum genau bestimmt. Nach Ausführung der nöthigen Correctionen für Druck und Temperatur erhielt man folgende Resultate:

| Höhe des Ballons | Kohlens. in 10000 Vol. Luft bei 0° u. 760 Mmtr. |
|---|---|
| 800—890 Mtr. | 2,40 Vol. |
| 1000 „ | 3,00 „ |

Die Differenz zwischen 2,4 und 3,0 ist nicht grösser als die zwischen den Versuchen an der Erdoberfläche. Bekanntlich haben verschiedene Forscher ganz abweichende Mengen von Kohlensäure in den unteren Schichten der Atmosphäre gefunden.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nach Thenard enthalten | 10000 | Vol. | Luft | 4,00 Vol. |
| „ de Saussure | „ | „ | „ | 4,15 „ |
| „ Boussingault | „ | „ | „ | 4,00 „ |
| „ Truchot | „ | „ | „ | 4,09 „ |
| „ Schulze | „ | „ | „ | 2,90 „ |
| „ Henneberg | „ | „ | „ | 3,20 „ |

Auf dem Gipfel des Puy-de-Dôme in einer Höhe von 1446 Mtr. fand Truchot 2,03 Vol. in 10000 Vol. Luft. Die obigen Resultate scheinen anzudeuten, dass der Kohlensäuregehalt der Luft mit der Höhe abnimmt. Allein um zuverlässige Schlüsse daraus zu ziehen, wird es doch nöthig sein die Bestimmung in noch grösseren Höhen zu wiederholen. Dies beabsichtigte Vf. bei einer zweiten Luftfahrt, die er mit Sivel und Crocé-Spinelli gemeinschaftlich unternommen hat, auszuführen; doch hat dieselbe einen sehr unglücklichen Ausgang genommen (s. u. S. 351). (C. r. **80**. 976.)

**G. Sire**, Ueber die beim Nehmen der Proben zur *Bestimmung des Feingehaltes von Silberwaaren* zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln. (Pol. J. **215**. 431.)

**Fr. Gramp**, Ueber die *quantitative Analyse des Zinnobers*. Vf. hat verschiedene Methoden zur Bestimmung des Schwefels im Zinnober geprüft und sich von denselben nicht befriedigt gefunden. Es wurde sodann auf Kämmerer's Veranlassung versucht, den Schwefel durch Oxydation mittels Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre nach der Methode von Carius in Schwefelsäure überzuführen und als Bariumsulphat zu bestimmen. Während Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bei 150° den Zinnober nur unvollständig oxydirt, gelingt die vollständige Oxydation sehr leicht durch zweistündiges Erhitzen mit Säure von 1,4 spec. Gew. auf 120°, und es konnte nach dem Abdampfen der Salpetersäure zunächst die Schwefelsäure mit Bariumchlorid unter Zusatz von Salzsäure gefällt, aus dem Filtrate das Barium durch Schwefelsäure entfernt, und schliesslich noch das Quecksilber mittels phosphoriger Säure als Quecksilberchlorür zerfällt und gewogen werden. Geringe Beimengungen von Gyps, Schwerspath, Kieselsäure bleiben von der Salpetersäure ganz oder theilweise ungelöst und können bestimmt werden. (J. Prakt. Chem. [N. F.] **11**. 77.)

## 8. Technische Chemie.

**F. Vorster**, Ueber die *Functionen des Gloverthurmes*. (Pol. J. **215**. 558.)

**Fr. Bode**, *Verstärkung der Schwefelsäure im Gloverthurm*. (Pol. J. **215**. 559.)

**H. Hartmann**, *Reiseskizzen* aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika. (B.-u. Hüttenm.-Z. **34**. 168.)

**Fr. Küchler u. Co.**, Apparate zur *Bereitung von Leuchtgas* aus Mineralöl, Theer, fett- und ölhaltigen Substanzen, den Abfallwässern der Kammgarnspinnereien und Tuchfabriken (D. Ind.-Z. 1875. 152.)

**Warner-Process** *zur Roheisenreinigung*. Zur Reinigung des für den Puddelprocess bestimmten Roheisens von Schwefel und Silicium verwendet Warner ein inniges Gemisch von calcinirter Soda und Kalk, auf das er das Roheisen fliessen lässt. Man operirt mit Quantitäten von $2^1/_2$ bis 3 Tonnen, die man direct aus dem Hohofen in einen aus feuerfesten Steinen hergestellten schachtofenähnlichen Recipienten fliessen lässt, auf dessen Boden sich das Gemisch der reinigenden Ingredienzen befindet. Die Schmelzbarkeit der Soda bewirkt nun Trennung der Kalktheilchen, die dann durch das Eisenbad aufsteigen und in der günstigsten Lage sind, ihre Wirkung auszuüben. Dieselbe ist um so vollkommener, je höher das Eisenbett. Es hat sich in einer Höhe von $3^1/_2$ Fuss bewährt und unter der Voraussetzung derselben beträgt die Beschickung pro Tonne Eisen und pro 1 p. c. zu entfernendes Silicium je 40 Pfd. Soda und Kalk. Nach dem Einfliessen des Roheisens erfolgt während 20 bis 30 Minuten eine lebhafte Einwirkung, indem die aus dem Kalk ausgetriebene Kohlensäure das Silicium oxydirt unter Entstehung von Kohlenoxyd, das aus einem über dem Recipienten befindlichen Schornstein entweicht und mit blauer Flamme verbrennt. Ueber dem Eisen bilden sich 2 getrennte eisenfreie Massen von Silicaten und Sulphiden. Nach der Beendigung des Processes wird das Eisen in das Roheisenbett abgestochen. Die

analysirten Proben von 3 Tagen zeigten unter guter Uebereinstimmung Durchschnittsgehalte von 0,14; 0,10 und 0,12 p. c. Silicium; der Schwefel betrug in maximo 0,04 p. c. Die Vortheile der Verwendung des so vorbereiteten Eisens sind besonders: 1. eine bedeutende Abkürzung des Puddelprocesses; 2. die geringere Abnutzung des Ofens, 3. die grössere Ausbeute, 4. die gleichmässige Qualität des Eisens, die besonders den Puddlern gegenüber von Werth ist. (Engin. **19**. 132; B.- u. Hüttenm.-Z. **34**. 115.)

**R. Böttger**, Einfaches Verfahren, *Messing und Kupfer mit einer spiegelglänzenden Schicht zu bekleiden.* Bereits vor 23 Jahren hat Vf. zu diesem Zwecke eine conc. Salmiaklösung empfohlen, worin bei Siedhitze die zu verzinkenden Gegenstände im Contact mit granulirtem Zink einige Zeit zu behandeln seien; indess zeigte sich bei Wiederaufnahme dieses Gegenstandes, dass man seinen Zweck weit schneller und vollkommener erreicht, wenn man sich statt der Salmiaksolution einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit bedient. Es eignet sich nämlich, Vf's. Beobachtungen zufolge, eine Auflösung von *Zinkoxydkali* oder *Zinkoxydnatron* weit besser hierzu, als eine Salmiaksolution. Eine solche Lösung erhält man sehr leicht, wenn man sogenanntes Zinkgrau oder Zinkstaub (d. h. höchst fein zertheiltes metallisches Zink) in grossem Ueberschusse mit einer conc. Lösung von Aetzkali oder Aetznatron einige Zeit lang in der Siedhitze behandelt und dann die zu verzinkenden Gegenstände in die siedende Flüssigkeit einträgt. Durch den Contact der zu dem Zinkpulver sich elektronegativ verhaltenden Kupfer- oder Messing-Gegenstände wird die alkalische Zinksolution zerlegt und schon in wenigen Minuten sieht man, bei fortgesetztem Erhitzen, die Gegenstände sich mit einer spiegelglänzenden Schicht Zink bekleiden. Aus dieser Beobachtung, obwohl in technischer Beziehung nicht minder wichtig, dürfte doch auch der Physiker einigen Nutzen ziehen. Handelt es sich z. B. darum, eine sogenannte Zamboni'sche (trockne) Säule zu construiren, so dürfte die Benutzung ganz dünner mit Zink überzogener Kupferbleche, die auf der einen Seite mittels verdünnter Salzsäure ihres Zinküberzuges beraubt, sich, wegen ihrer stärkeren elektromotorischen Eigenschaft, weit wirksamer erweisen, als aufeinander geschichtete Lagen unechter Gold- und Silberpapiere. Eine fernere höchst interessante vom Vf. beobachtete Thatsache ist die, dass die Bildung von sogenanntem Tombak oder Lyoner Gold (d. h. eine Zink-Kupferlegirung) schon bei einer Temperatur von circa 120 bis 140° Cel. zu Wege gebracht werden kann. Erhitzt man nämlich einen mit einer dünnen Zinkschicht überzogenen kupfernen Gegenstand vorsichtig (am zweckmässigsten unter Olivenöl) bis zu der angegebenen Temperatur, so vereinigt sich die dünne Zinkschicht mit der Kupferunterlage zu goldfarbigem Tombak. Man hat dann schliesslich nur nöthig, sobald die gewünschte Farbe sichtbar wird, den Gegenstand schnell in Wasser oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit abzukühlen. (Jahresb. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1873/74. 22.)

**Heyrowsky**, Ueber *Bessemern mit heissem Wind.* Im Laufe des Sommers 1874 wurden in der Bessemerhütte zu Zeltweg 50—60 Chargen blos mit heissem Winde von 700° durchgeführt, wozu Roheisen, welches mehr als halbirt oder weissstrahlig war, verwendet werden konnte. Die Analyse dieses Roheisens ergab 0,8 Silicium, 2,23 Kohlenstoff und 2,2 p. c. Mangan. Nach dem Einschmelzen enthielt das Roheisen 0,7 Silicium, 2,3 Kohle, 1,3 p. c. Mangan. Die Chargen waren sehr hitzig, und die Behauptung, welche die Theorie aufstellt, dass man ein wenig gekochtes Eisen mit heissem Wind bessemern kann, wurde bestätigt. Man war dabei auch im Stande, eine grössere Menge von Schienenenden als sonst einzuwerfen. Das Eisen, welches bei kaltem Winde nur ein Einwerfen von 12 p. c. vertragen hatte, gestattete bei heissem Winde ein solches von 18 p. c. Es ergaben sich jedoch praktische Schwierigkeiten, welche es nicht möglich machten, den Process continuirlich fortzuführen. Ein wesentlicher Uebelstand desselben ist nämlich, dass der Boden der Retorte ungemein angegriffen wird. Während dieser sonst durchschnittlich 15—16 Chargen aushält, war er hier oft nach 2 Chargen unbrauchbar. Ein zweiter Uebelstand war der, dass sämmtliche Theile, welche mit dem heissen Winde in Berührung standen und daher stark erhitzt wurden, nur sehr schwer manipulirt werden konnten; es würde eine längere Einübung der Mannschaft erfordern, um diese Nachtheile weniger fühlbar zu machen. Sie waren der Grund, die Anwendung des heissen Windes vorläufig zu sistiren, ungeachtet der erzielten günstigen Resultate; es ist nunmehr praktisch erwiesen, dass das Bessemern mit heissem Winde ausführbar ist, und dass nur die Hantirung geübt werden muss. (B.- u. Hüttenm. Jahrb. 1874. 437; Pol. J. **216**. 88.)

# Ueber das Wesen des Chlorkalkes und dessen freiwillige Zersetzung,

von

Carl Opl.

(Schluss aus vor. Nr.)

Betrachten wir nun die Veränderung des Chlorkalkes bei der freiwilligen Zersetzung. Bei Beginn, sowie beim Fortschreiten der freiwilligen Zersetzung eines in Fässern verpackten Chlorkalkes bemerkt man das Auftreten von Chlorgeruch; der Chlorkalk wird schmierig, breiartig oder klumpt in grössere oder kleinere Stücke zusammen, deren Kern aus einer grauen schmierigen oder sandig krystallinischen Masse besteht. Zwei Proben theilweise zersetzten Chlorkalkes analysirt ergaben:

| 1. Probe: feucht, breiartig | 2. Probe: trocken jedoch mit grauen sandigen Stückchen. |
|---|---|
| Chlor als $CaOCl_2$ = 22,4 p. c | 21,5 p. c. |
| „ „ $CaCl_2$ = 4,4 | 11,1 |
| „ „ $CaCl_2O_6$ = 0,2 | 1,0 |
| Gesammtchlor = 27,0 p. c. | 33,6 p. c. |

Bei der zweiten Probe konnte noch constatirt werden, dass dieselbe im unzersetzten Zustande 34 p. c. bleichendes Chlor enthielt. Der Verlust, welchen der Chlorkalk bei der freiwilligen Zersetzung erleidet, ist demnach hauptsächlich Sauerstoffgas, der Chlorverlust ist durch den auftretenden Geruch constatirt, doch fehlen darüber quantitative Nachweise; ferner wurde in beiden Fällen die Bildung von chlorsaurem Kalk in geringen Mengen wie auch schon früher durch J. Kolb beobachtet.

Eine gleiche Zersetzungsweise wie obige erleidet der Chlorkalk bei Einwirkung der Wärme.

Schon die bekannte Thatsache, dass nur im Hochsommer Fälle der freiwilligen Zersetzung des Chlorkalkes vorkommen, führt auf die Vermuthung, dass die Wärme dabei im Spiele sein muss. Die Luftwärme jedoch als alleinige Ursache anzugeben, ist wieder deshalb unstatthaft, weil ja sonst jeder Chlorkalk in den Sommermonaten unbrauchbar werden müsste, was glücklicher Weise nicht der Fall ist. Es muss also ein Factor noch mithelfen, der nur in der Zusammensetzung des Chlorkalkes, in der Reaction seiner Bestandtheile zu suchen ist.

Wenn man die Temperatur eines eben aus der Absorptionskammer kommenden Chlorkalkes misst, so findet man dieselbe Zahl von Graden wie in der Kammer, meist etwas höher als die der umgebenden Luft; wiederholt man die Messung nach Verlauf einiger Stunden abermals, so findet man, dass der Chlorkalk, statt abzukühlen, sich bedeutend erwärmt hat. Folgende Tabellen enthalten Beobachtungen über die Selbsterhitzung des Chlorkalkes aus verschiedenen Kammern und bei verschiedenen Lufttemperaturen.

Beobachtet am 20. August 1874
Lufttemperatur 16°R. (20°C.)

| Chlorkalk aus den Kammern | Temperatur des Chlorkalkes | |
|---|---|---|
| | nach dem Herausnehmen | nach 5 Stunden |
| I | 22° R. | 25° R. |
| II | 23 | 29 |
| III | 21 | 30 |
| IV | 23 | 29,5 |
| V | 23 | 26 |
| VI | 25 | 29 |

Beobachtet am 5. November 1874
Lufttemperatur 5°R. (6,25°C.)

| Kammer | Temperatur des Chlorkalkes | |
|---|---|---|
| | nach dem Herausnehmen | nach 5 Stunden |
| I | 12,5° R. | 12,5° R. |
| II | 13,5 | 14,5 |
| III | 13,5 | 16 |
| IV | 12 | 14 |
| V | 13 | 14 |

Der aus den Kammern kommende Chlorkalk wurde in hölzerne Kisten gegeben; je höher die Schicht, desto stärker war die Erwärmung. Es wurden Temperaturerhöhungen von 19—25°C. über die Lufttemperatur beobachtet. Woher rührt nun diese bedeutende Erwärmung? Man könnte versucht sein, diese Erwärmung der Absorption der Luftfeuchtigkeit zuzuschreiben, da ja der Chlorkalk bei Aufnahme von Wasser sich bedeutend erwärmt. Ein Thermometer in Chlorkalkpulver getaucht, so dass beim Herausnehmen etwas Chlorkalk auf der Kugel hängen bleibt, zeigt in der Luft alsbald ein Steigen der Quecksilbersäule. Allein in diesem Falle müsste die Erwärmung von Aussen nach Innen fortschreiten, was nicht bemerkt wird, und der Chlorkalk, unter luftdichten Verschluss gebracht, dürfte keinerlei Erwärmung zeigen.

Beobachtet am 16. Sept. 1874. Lufttemperatur 14°R. (17,5°C.)

| Kammer | Grade des Chlorkalkes | Temperatur des Chlorkalkes | | |
|---|---|---|---|---|
| | | nach dem Herausnehmen | nach 5 Stunden | nach 20 Stunden |
| I | 100 | 19°R. | 19°R. | 22°R. |
| II | 100 | 21,5 | 22,25 | 21,5 |
| III | 100 | 23 | 23,5 | 24,75 |
| IV | 110 | 21,25 | 23,5 | 21,75 |
| V | 110 | 20,25 | 22,5 | 23,5 |
| VI | 110 | 18,75 | 20,75 | 20,5 |
| VII | 104 | 20 | 24,5 | 24,5 |
| VIII | 104 | 19,25 | 22,25 | 21 |
| IX | 104 | 20,5 | 25,5 | 23,5 |
| X | 95 | 21 | 22 | 23 |

Chlorkalk direct aus der Kammer entnommen, in eine offene Holzkiste von etwa 0,03 Cubikmtr. und andererseits in ein grosses luftdicht verschliessbares Glas gebracht, zeigt folgende Temperaturerhöhung.

| Beobachtungs-Zeit | Temperatur des Chlorkalkes | |
|---|---|---|
| | in der Kiste | im Glase |
| Nach d. Herausnehmen | 18° R. | 17,8° R. |
| Nach 2 Std. | 20,75 | 21,5 |
| 4 „ | 24,5 | 25,0 |
| 6 „ | 26,75 | 27,0 |
| 8 „ | 26,75 | 27,0 |
| 24 „ | 23,0 | 19,0 |
| 48 „ | 18,0 | 19,0 |

Bei Abschluss der Luftfeuchtigkeit erfolgt demnach dieselbe Temperaturerhöhung; die Ursache muss also, wie erwähnt, in der Zusammensetzung des Chlorkalkes, in der Reaction seiner Bestandtheile selbst gesucht werden.

Die Temperaturerhöhung des Chlorkalkes tritt beim Liegenlassen in der Kammer nicht ein, erst nach dem Herausnehmen, beim Mischen, ist dieselbe bemerkbar.

Zwei Kisten I und II wurden mit Chlorkalk aus derselben Kammer angefüllt, die erste vorsichtig ohne zu mischen, die zweite unter gutem Durchmengen.

| Beobachtungs-Zeit | Kiste I. Nicht gemischt | Kiste II. Gemischt |
|---|---|---|
| Nach d. Herausnehmen | 16° R. | 19° R. |
| Nach 1 Std. | 18 | 21,3 |
| 2 „ | 18,3 | 23 |
| 3 „ | 18,5 | 25 |
| 5 „ | 18,5 | 27,5 |
| 7 „ | 18,7 | 28,5 |
| 14 „ | 19,1 | 26,5 |
| 24 „ | 19,1 | 22,2 |
| 48 „ | 18,5 | 18,5 |

Der gemischte (in Kiste II befindliche) Chlorkalk zeigte eine bedeutendere Erwärmung, der nicht gemischte erst dann, als man ihn ebenfalls durchmengte.

Folgende Tabelle zeigt die Temperaturerhöhung derselben Chlorkalke nach gleichem guten Durchmischen.

| Beob. Zeit nach d. Herausnehmen aus d. Kammer | Kiste I. Einmal gemischt | Kiste II. Zum zweiten Male gemischt |
|---|---|---|
| 48 Stdn. | 17,5° R. | 17,5° R. |
| 49 „ | 18,5 | 18,0 |
| 50 „ | 19,0 | 18,5 |
| 54 „ | 23,0 | 19,8 |
| 57 „ | 24,5 | 19,8 |
| 72 „ | 22 | 18 |
| 96 „ | 18 | 17 |

Bei dem einmal gemischten Chlorkalke war demnach eine bedeutendere Erwärmung bemerkbar als bei dem, der schon zum zweiten Male gemischt wurde; überhaupt wurde bemerkt, dass die Erwärmungsfähigkeit beim öfteren Mischen ganz verschwindet, wie auch aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist.

| Zeit nach dem Herausnehmen aus d. Kammer | Temperatur ° R. | Wiederholt gut gemischt | | Abermals gemischt | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Zeit Stunden | Temperatur ° R. | Zeit Stunden | Temperatur ° R. |
| 0 Stdn. | 16,75 | 72 | 16,0 | 120 | 15,2 |
| 1 „ | 17,75 | 73 | 17,1 | 121 | 15,2 |
| 3 „ | 20 | 75 | 18,0 | 122 | 15,7 |
| 5 „ | 22,75 | 78 | 18,2 | 124 | 15,9 |
| 12 „ | 25,25 | 83 | 18,2 | 128 | 16,0 |
| 24 „ | 22 | 96 | 17,0 | 144 | 16,0 |
| 48 „ | 18 | 120 | 15,2 | 156 | 15,7 |
| 72 „ | 16,75 | | | | |

Diese Versuche zeigen, dass die Selbsterhitzung des Chlorkalkes beim Mischen eingeleitet wird; der Grund hierfür muss in einer wechselnden Zusammensetzung des Chlorkalkes in verschiedenen Schichten gesucht werden. Wie schon früher angeführt, findet bei der Chlorabsorption eine Wanderung des Wassers des Kalkhydrates Statt; es entstehen wasserreichere und ärmere Schichten. Auch in den Chlorkalkkammern sind die oberen Schichten des Chlorkalkes wasserreicher als die inneren, wie aus folgenden Analysen ersehen werden kann.

| | Oberste Schicht 13 Mmtr. tief | Mittlere Schicht 52 Mmtr. tief | Unterste Schicht |
|---|---|---|---|
| Chlor als $CaOCl_2$ = | 35,59 p. c. | 37,24 p. c. | 14,8 p. c. |
| „ „ $CaCl_2$ = | 2,18 „ | 1,30 „ | 0,4 „ |
| „ „ $CaCl_2O_6$ = | 0,00 „ | 0,00 „ | 0,0 „ |
| $H_2O$ = | 22,03 „ | 7,42 „ | 17,4 „ |

20 Grm. Chlorkalk der obersten Schicht erhöhen beim Vermischen mit 50 C.-C. Wasser die Temperatur um 5,2° R. (6,5° C.);
20 Grm. der mittleren Schicht um 8,0° R. (10° C.);
20 Grm. der untersten Schicht um 3,2° R. (4° C.).

Die erzeugten Wärmemengen auf gleiche Mengen der dazu verwendeten Verbindung $CaOCl_2$ berechnet, giebt für die mittlere Schicht die grösste Wärmeentbindung. Beim Vermischen des Chlorkalkes der obersten Schicht mit der mittleren kann demnach, wie beim Mischen einer conc. mit einer schwachen Schwefelsäure, eine Wärmeentwickelung stattfinden.

Temperatur beim Vermischen des Chlorkalkes bei 15,5° R. (19,4° C.) aus den Schichten:

| I und II | I und III | II und III |
|---|---|---|
| 17,5° R. | 15,5° R. | 17,5° R. |
| 17,5 | 15,5 | 17,5 |
| 17,2 | 15,8 | 17,0 |
| 17,2 | 16,1 | 16,5 |
| 16,5 | 16,8 | 16,5 |

Die Temperaturerhöhung war nicht hoch, weil mit nur kleinen Quantitäten gearbeitet wurde; doch ergab sich daraus, dass hauptsächlich die mittlere wasserärmere Schicht die Ursache des Erhitzens ist. Göpner giebt an, dass der wasserarme Chlorkalk ein äusserst hygroskopischer Körper sei, der mit Begierde die Feuchtigkeit der

Luft aufnimmt; derselbe kann nun auch einem mehrfachen Hydrate der Verbindung $CaOCl_2$ unter Wärmeentwickelung Wasser entziehen und damit einfachere Hydrate bilden. Ob nun diese bei der Hydratisirung der Verbindung $CaOCl_2$ entstehende Wärme die Ursache der Zersetzung des Chlorkalkes ist, wird nicht bezweifelt werden, wenn man bedenkt, dass — wie schon früher angegeben — derselbe in grosse Fässer verpackt, oft wochenlang eine Temperatur von 15—20° R. (19—25° C.) über der Lufttemperatur, also in warmen Sommertagen eine solche von 30—35° R. (37,5 bis 43,75° C.) beibehält. In einem früheren Versuche wurde gezeigt, dass Chlorkalk, bei einer Temperatur von 30° R. (37,5° C.) längere Zeit erhalten, sich genau nach der Art der „freiwilligen Zersetzung" verändert, und folgender Versuch bestätigt dieses gleichfalls. Aus der gut schliessenden Flasche, in welcher Chlorkalk, aus der Kammer entnommen, sich bis auf 27° R. erwärmte, wurde nach dem Erkalten ein Theil der Luft untersucht und darin 24 p. c. Sauerstoff gefunden; es musste also schon bei dieser Temperatur die Zersetzung nach der Formel $CaOCl_2 = CaCl_2 + O$ stattgefunden haben. Das hierbei sich bildende Chlorcalcium ist ein stärkerer hygroskopischer Körper als die Verbindung $CaOCl_2$; es wird der letzteren das zum Bestehen nöthige Wasser entziehen und Chlorgas frei machen, oder beim genügenden Zutritte der Luftfeuchtigkeit eine neue Erwärmung durch Bindung von Wasser hervorrufen, wobei ein weiterer Theil des Chlorkalkes in Chlorcalcium und Sauerstoff zerlegt wird, bis endlich aus dem Chlorkalke eine schmierige Masse von Chlorcalcium oder bei gehindertem Luftzutritte eine graue sandige Masse von Chlorcalciumkrystallen gebildet wurde. J. Kolb giebt als Grund der Fortsetzung einer durch eine unbekannte Ursache eingeleiteten Zersetzung des Bleichkalkes die Bildung von chlors. Kalke an, bei welcher Wärme frei werden soll.

Nach vielen Analysen über zersetzten Chlorkalk spielt die Bildung von chlors. Kalk nur eine untergeordnete Rolle, es könnte dabei auch nur eine geringe Wärmemenge frei werden. Um zu sehen, ob überhaupt bei der Zersetzung des Chlorkalkes Wärme frei wird, wurde in einem Wasserbade ein Glas mit Chlorkalk, worin ein Thermometer angebracht war, langsam erhitzt. Als die Temperatur des Bades 80° R. (100° C.) betrug, war die des Chlorkalkes 82° R. (102,5° C.). Bei einem zweiten Versuche wurde schon bei einer Temperatur des Bades von 65° R. (81,25° C.) eine Chlorkalktemperatur von 68° R. (85° C.) beobachtet. Ob nun diese Wärmeentwickelung von der Zersetzung $CaOCl_2 = CaCl_2 + O$ oder von der Bildung von chlors. Kalk herrührt, mag dahingestellt sein, jedenfalls wird dieselbe Mitursache der Fortsetzung einer einmal eingeleiteten Zersetzung sein.

In wie fern bei einer niedrigen, jedoch lange dauernden Temperatur schon eine vollständige Zersetzung des Chlorkalkes bewirkt wird, konnte in den Absorptionskammern selbst beobachtet werden. Eine Chlorkalkkammer zeigt bei einer Lufttemperatur von 15° R. (19° C.), während der Absorption 20—28° R. (25—35° C.).

Chlorkalk aus den Ecken der Kammer, welcher wegen schlechter Reinigung derselben den Process schon oftmals mitgemacht, also längere Zeit der Temperatur der Kammer ausgesetzt war, sah ganz verändert aus, fühlte sich sandig an u. wurde an der Luft bald feucht. Eine Analyse ergab das Verhältniss von Chlor als $CaOCl_2$ = 31,16 p. c. und Chlor als $CaCl_2$ = 21,93 p. c. mit schwacher Reaction auf chlorsauren Kalk. In den äussersten Winkeln wurden ganz wasserhelle ausgebildete Chlorcalciumkrystalle in der Grösse von 13 Mmtr. gefunden, ohne jede Reaction auf $CaOCl_2$. — Die Temperatur der Absorptionskammer ist bei Erzeugung guten haltbaren Chlorkalkes von der grössten Wichtigkeit; je niedriger die Temperatur, desto besser. Der Winter ist erfahrungsgemäss die beste Zeit zur Fabrication von Chlorkalk.

In warmen Kammern kann kein starker Chlorkalk erzeugt werden; dieser erhitzt sich beim Mischen besonders leicht und zersetzt sich. Die Wanderung des Wassers

wird bei höherer Temperatur viel leichter vor sich gehen als bei niedriger, wo die Chlorkalkschichten in der Zusammensetzung eine grössere Abweichung zeigen.

Ein Chlorkalk, der bei 15° R. (19° C.) erzeugt wurde, hat schon äusserlich eine andere Beschaffenheit als der bei 25° R. (31° C.) erzeugte; ersterer bildet in der Kammer eine feste Schicht und ist beim Zerdrücken ganz trocken, staubig, während letzterer ein lockeres feuchtes Pulver darstellt und stark nach Chlorgas riecht; kühlt sich derselbe jedoch auf etwa 21° C. ab, so wird er gleichfalls trocken, staubig, was vielleicht mit einer Krystallisation des enthaltenen Chlorcalciums oder der Verbindung $CaOCl_2 + xH_2O$ zusammenhängt. Bei Erzeugung eines starken haltbaren Chlorkalkes sind demnach folgende Punkte zu beachten:

1. Das erzeugte Chlorgas soll frei von Salzs. und Kohlensäure sein und möglichst kühl in die Kammern geleitet werden; 2. das Kalkhydrat soll möglichst rein und frei von kohlens. Kalk sein, und mit so viel freiem Wasser angewendet werden, als ohne Nachtheil für die Operation des Siebens geschehen kann; 3. die Kammern sollen während der Absorption eine möglichst niedrige, 20° R. (25° C.) nicht überschreitende Temperatur annehmen, und müssen eine solche Construction haben, dass selbe leicht und gut gereinigt werden können; 4. nach dem Herausnehmen des Chlorkalkes aus den Kammern ist derselbe gut zu mischen und in flachen hölzernen Kisten mit Deckeln unter öfterem Umschaufeln so lange stehen zu lassen, bis er auf die Lufttemperatur oder wenigstens auf 21° C. abgekühlt ist, bevor er in Fässer verpackt werden kann.

Wird Chlorkalk aus warmen Kammern an heissen Sommertagen gleich in Fässer gepackt, so tritt unfehlbar Zersetzung ein, was Vf. vielfach beobachtet hat. Diese Zersetzung ist oft so plötzlich, dass der Chlorkalk in wenigen Stunden seine ganze Gradhaltigkeit verloren hat. Der Chlorkalk färbt sich dabei rosenroth. Die Einhaltung des letzten Punktes, was ohne viel Umstände geschehen kann, wird die bisher räthselhafte unheimliche „Zersetzung des Chlorkalkes", welche schon so vielfach Anlass zu Streitigkeiten und Verlusten gegeben, gänzlich verhindern. (Pol. Journ. 215. 232.)

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber die Luftfahrt des Ballons Zenith in grosser Höhe**; G. Tissandier. Am 15. April dieses Jahres 11 Uhr 35 Min. Vormittags stieg Vf. in Gesellschaft von Crocé-Spinelli und Sivel in dem Ballon Zenith von dem Hofe der Gasanstalt zu la Vilette empor. Um 3 Uhr 30 Min. hatten sie zwei Mal die Höhe von 8000 Mtr. erreicht: Sivel und Crocé-Spinelli lagen entseelt in der Gondel. Tissandier giebt hierüber folgenden kurzen Bericht.

Zunächst stellt er die Thermometerbeobachtungen in einer Tabelle zusammen:

| Zeit | Höhe | Temperatur | Zeit | Höhe | Temperatur |
|---|---|---|---|---|---|
| 11 Uhr 35 Min. | auf der Erde | +14° | 12 Uhr 51 Min. | 4700 Mtr. | 0° |
| | 792 Mtr. | + 8 | | 5210 „ | — 5 |
| 11 Uhr 40 Min. | 1267 „ | + 8 | 1 Uhr 5 Min. | 5600 „ | — 5 |
| | 3200 „ | + 1 | | 6700 „ | — 8 |
| 12 Uhr 15 Min. | 3698 „ | + 2 | | 7000 „ | —10 |
| | 4387 „ | 0 | 1 Uhr 20 Min. | 7400 „ | —11 |
| | | | | 8000 „ | x |

Mit Hülfe eines Thermometrographen war auch die Temperatur im Innern des Ballons bestimmt worden, bei 5300 Mtr. Höhe hatte das Gas noch eine Wärme von 23°, während die äussere Lufttemperatur —5° betrug. Der Thermometrograph blieb in dem Ballon bis über 8000 Mtr. und wurde nach Beendigung der Fahrt unversehrt gefunden. Er zeigte 28°. Dieses Factum erklärt vielleicht das rasche Steigen des Luftschiffes in so hohe Regionen.

Wir entnehmen dem Berichte noch folgende Einzelheiten. Vf. sagt: „Bis zu 7000 Mtr. hatte keiner von uns irgend einen belästigenden Einfluss der Druckverminderung empfunden. Bei 6500 Mtr. waren Crocé und Sivel bleich und Letzterer, von einem sanguinischen Temperament, schloss auf Momente seine Augen. Ueber 7000 Mtr. athmeten wir zu wiederholten Malen 70-proc. Sauerstoffgas ein, welches nach den Angaben von Bert bereitet war. Bei 7500 Mtr. begannen wir eine

Erschöpfung zu fühlen. Sivel warf jetzt drei Säcke Ballast aus, um gemäss unserem Programm die Höhe von 8000 Mtr. zu erreichen. Nach meiner Erinnerung, die sich jetzt sehr klar gestaltet, ist das Gefühl der Erschöpfung in solcher Höhe ein höchst eigenthümliches. Der Körper und der Geist verlieren allmälig an Kraft, ohne dass doch das Bewusstsein schwindet. Man fühlt sich durchaus nicht leidend, man denkt nicht an die Gefahr der Reise, man steigt und ist glücklich zu steigen. Ich wurde bald so schwach, dass ich selbst meinen Kopf nicht mehr umwenden konnte, um nach meinen Gefährten zu sehen. Nach einigen Augenblicken wollte ich das Sauerstoffrohr ergreifen, um zu athmen, allein ich vermochte meine Arme nicht mehr zu heben. Mein Geist war indess immer noch ganz klar. Ich sah nach dem Barometer, die Augen fest auf die Nadel geheftet. Diese passirte soeben rasch die Zahl 280. Ich wollte rufen: „Wir sind 8000 Mtr. hoch", aber die Zunge war mir gelähmt. Sogleich schloss ich die Augen, sank nieder und fiel in Bewusstlosigkeit. Dies mochte ungefähr $^1/_2$ Stunde währen. 2 Uhr 8 Min. erwachte ich wieder. Der Ballon fiel rasch. Ich entleerte einen Sack Ballast, um die Geschwindigkeit zu mindern und konnte noch in meine Schreibtafel die Notiz eintragen, dass wir uns 7059 Mtr. hoch befanden und die Temperatur —8° betrug. Dies war, soviel ich glaube, 2 Uhr 30 Min. Darauf aber ergriff mich ein Zittern und ich sank wieder nieder. Der Wind sauste mit Heftigkeit von unten nach oben am Ballon vorbei, ein Zeichen von dem raschen Fall desselben. Einige Minuten später erwachte Crocé, schüttelte mich am Arme und machte mir Zeichen, um Ballast auszuwerfen. Darauf that er es selbst. Der undurchdringliche und sehr warme Ballon stieg in Folge dessen wiederum mit grosser Schnelligkeit in die hohen Regionen zurück, die er eben verlassen hatte. Man hätte das Ventil ziehen müssen, aber keiner von uns besass dazu die Kraft. Ich verlor das Bewusstsein zum zweiten Male; um 3 Uhr 30 Min. erwachte ich in einer Höhe von 6000 Mtr. Crocé und Sivel hatten jetzt aufgehört zu leben. Beide, besonders Sivel, waren im Gesicht schwarz, die Augen halb geschlossen und erloschen, der Mund krampfhaft halb geöffnet, blutig, die Lippen aufgeschwollen, die Hände kalt. Die Landung fand zu Ciron (Indre) statt gegen 4 Uhr in einer Entfernung von 250 Kilomtr. von Paris."

Vf. wirft nun die Fragen auf, welche Höhe der Ballon wohl erreicht habe und welches die Ursache des Todes von Crocé-Spinelli und Sivel gewesen sein möge. Die erstere Frage konnte mit Hülfe eines von Janssen erdachten und von Sivel und Crocé-Spinelli schon früher angewendeten Apparates nachträglich genau bestimmt werden. Derselbe bestand aus einer Gasröhre von 0,5 Mtr. Höhe und 1—2 Mtr. innerem Durchmesser. Dieselbe war an ihrem unteren Ende umgebogen, daselbst zu einer engen Oeffnung ausgezogen, am oberen Ende verschlossen und mit Quecksilber gefüllt. Bei vermindertem Druck sinkt das Quecksilber und fliesst tropfenweise aus. Solcher Röhren hatte man mehrere mitgenommem. Eine jede war sorgfältig in einer Holzcapsel befestigt und sicher aufgestellt. Zwei dieser Röhren brachte man unverletzt zurück. In Gegenwart von Berthelot, Jamin und Hervé Mangon wurden dieselben mit einem Barometer unter eine Luftpumpe gebracht. Durch allmäliges Evacuiren konnte man das Quecksilber genau bis zur capillaren Oeffnung des umbebogenen Schenkels bringen und in diesem Moment musste das Barometer sonach den Stand haben, welchen es bei der höchst erreichten Höhe eingenommen hatte. Man berechnete daraus einen Atmosphärendruck von 264—262 Millimtr., was einer maximalen Höhe von 8540 bis 8600 Mtr. entspräche. Das Anäroidbarometer wurde mit Hülfe der Luftpumpe verificirt und intact befunden. Da der Vf. im Augenblick seiner ersten Betäubung in einer Höhe von 8000 Mtr. die Nadel des Barometers rasch die Zahl 28 passiren sah, so hält er an der Ueberzeugung fest, dass der Ballon schon beim ersten Aufsteigen die Höhe von 8600 Mtr. erreicht habe. Beim ersten Fall lebten Crocé und Sivel noch. Sie wurden erst vom Tode ereilt, nachdem der Ballon zum zweiten Mal aus jenen hohen Regionen zurückkehrte. Es scheint dem Vf. nicht zweifelhaft, dass der Tod beider nur in Folge des ausserordentlich verminderten Luftdruckes eingetreten ist. Uebrigens besitzt auch die Luft in jenen Regionen eine so ausserordentliche Trockenheit, dass sie sicherlich von einem nachtheiligen Einfluss ist.

Frühere Luftfahrer, mit einer einzigen Ausnahme, haben solche Höhen nie erreicht. Gay-Lussac stieg 1804 bis 7004 Mtr.; Robertson und Lhoest 1803 bis 7400 Mtr.; Barral und Bixio 1852 bis 7016 Mtr.; Welsh in demselben Jahre 6990 Mtr. auf. Man sieht, dass alle diese Reisenden die Grenze von 7000—7400 Mtr. eingehalten haben, welche man hiernach wohl als diejenige Höhe betrachten kann, bis zu der unsere Atmosphäre höchstens respirabel ist. Glaisher dagegen ist im J. 1862 bis 8838 Mtr. aufgestiegen; daselbst wurde er bewusstlos und hätte beinahe sein Leben verloren. Was dagegen die Höhe von 11000 Mtr. betrifft, welche er angiebt erreicht zu haben, so erscheint dies dem Vf. doch sehr zweifelhaft. Glaisher gründet seine Berechnung auf eine algebraische Proportion, deren unbestimmte Elemente aus der Geschwindigkeit des Ballons während des Aufsteigens und während des Fallens abgeleitet wurden.

Schliesslich spricht Vf. seine Ueberzeugung dahin aus, dass Crocé-Spinelli und Sivel ungeachtet des langen Aufenthaltes in so niedrigem Druck noch leben würden, wenn sie Sauerstoff hätten einathmen können. Doch hatten sie ja, wie auch Vf., der jedenfalls nur in Folge seiner Körperconstitution gerettet ist, die Fähigkeit verloren, sich zu bewegen. Spätere Unternehmungen ähnlicher Art werden aus diesen Erfahrungen Nutzen zu ziehen haben. (C. r. **80**. 1860.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 23. **Chemisches** 9. Juni 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Thermochemische Untersuchungen über die Zersetzung der Bromüre einiger fetten Säuren durch Wasser, von W. Louguinine. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**O. N. Rood**, Ueber eine optische Methode, die *Schwingungen starrer Körper* zu studiren. Pogg. Ann. **154.** 604.)

**V. Dvořák**, Ueber eine neue Art von *Variationstönen*. (Pogg. Ann. **154.** 611.)

**A. W. Wright**, Ueber das *Spectrum des Zodiakallichtes*. (Pogg. Ann. **154.** 619.)

**K. A. Helmgren**, Einige Bemerkungen zu dem Thomson'schen *Elektrometer*. (Pogg. Ann. **154.** 630.)

**J. C. Poggendorff**, *Elektroskopische Notiz*. (Pogg. Ann. **154.** 643.)

**D. Mendelejeff**, Ueber ein *neues empfindliches Differentialthermometer*. (Ber. Chem. Ges. **8.** 589.)

**Arzberger** und **Zulkowsky**, Ueber eine neue *Wasserluftpumpe*, welche kein Gefälle unterhalb derselben beansprucht. (Ann. Chem. **176.** 327.)

**J. Volhard**, Verbessertes *Chlorcalciumrohr*. Dasselbe ist U-förmig gebogen wie die bekannten, zu Elementaranalysen gebrauchten Trockenröhren, doch sind das Zu- und Ableitungsrohr seitlich etwas unterhalb der beiden Schenkelöffnungen angelöthet. Das Rohr wird dann mit Chlorcalciumstücken bis zur Oeffnung dieser Ansatzröhren gefüllt, zwei Baumwollenpfropfen aufgesetzt und die Oeffnungen mit glatten, nicht durchbohrten Korken verschlossen. (Ann. Chem. **176.** 339.)

**O. Schott**, Ueber *Abkühlung des Glases* und vom sogen. *Hartglase*. (Pol. J. **216.** 75.)

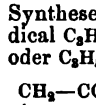
### 4. Organische Chemie.

**L. Henry**, Ueber die *Constitution der Säuren aus der Citrongruppe*. Die Citronensäure bildet mit ihren Derivaten Ita-, Citra- und Mesaconsäure, sowie mit der Aconitsäure und Tricarballylsäure, die sich ihr natürlich anschliessen, eine der interessantesten Gruppen unter den organischen Säuren. Vf. ist der Ansicht, dass es auf Grund der gegenwärtig bekannten Thatsachen möglich ist, wenn nicht mit Sicherheit, so doch mit grosser Wahrscheinlichkeit die Structur dieser Verbindungen zu bestimmen. Nach ihrer Basicität kann man diese verschiedenen Säuren durch folgende Formeln bezeichnen:

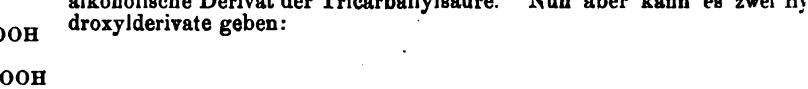
| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_8O_7$ | Citronensäure | $C_3H_5O—(COOH)_3$ |
| $C_6H_6O_6$ | Tricarballylsäure | $C_3H_5—(COOH)_3$ |
| $C_6H_6O_6$ | Aconitsäure | $C_3H_3—(COOH)_3$ |
| $C_5H_6O_4$ | Itaconsäure<br>Citraconsäure<br>Mesaconsäure | $C_3H_4—(COOH)_2$ |

Es wird hiernach darauf ankommen, die Structur der Verbindungen $C_3H_5O$, $C_3H_5$, $C_3H_3$ und $C_3H_4$, sowie die Beziehungen derselben zu den Carboxylgruppen COOH zu bestimmen. Für die Citronensäure, Carballylsäure u. Aconitsäure bietet es keine Schwierigkeiten dar. Die

Synthese der Tricarballylsäure mittels des Tribromhydrins ($C_3H_5$)$Br_3$ zeigt, dass das Radical $C_3H_5$ der Carballylsäure das Radical Glyceryl selbst ist. Die Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$ oder $C_3H_5(COOH)_3$ muss daher durch die Formel



ausgedrückt werden. Die Citronensäure, $C_6H_8O_7$, ist das Hydroxyl- d. h. das alkoholische Derivat der Tricarballylsäure. Nun aber kann es zwei Hydroxylderivate geben:

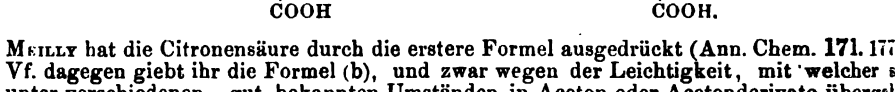


a. ein secundäres b. ein tertiäres

Meilly hat die Citronensäure durch die erstere Formel ausgedrückt (Ann. Chem. **171**. 177); Vf. dagegen giebt ihr die Formel (b), und zwar wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie unter verschiedenen, gut bekannten Umständen in Aceton oder Acetonderivate übergeht. Diese Transformation würde sich nicht erklären, wenn man die Citronensäure als ein secundäres alkoholisches Product betrachtet, wie es die Formel (a) ausdrückt. Wenn ihr nun die Formel (b) zukommt, so ist die Aconitsäure nothwendigerweise:



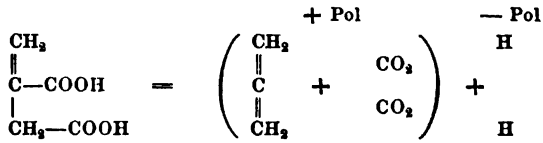
In dieser Formel sind die drei Carboxyle COOH dem dreiwerthigen Reste $C_3H_5$ gegenüber ungleich gruppirt; daher müssen der Aconitsäure theoretisch 3 Säuren von der Formel $C_5H_6O_4$ oder $C_3H_4.(COOH)_2$ entsprechen, welche aus ihr durch Elimination von $CO_2$ entstehen, nämlich



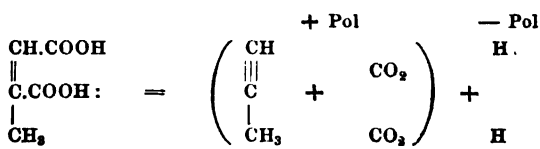
Diese drei Säuren sind nun in der That die *Ita-*, *Citra-* und *Mesaconsäure*. Vf. bezeichnet die Itacons. durch die Formel (a), die Mesaconsäure durch die Formel (b) und die Citraconsäure durch die Formel (c), und zwar aus folgenden Gründen. Bei der Elektrolyse geben die Alkalisalze dieser Säuren nach Aarland (C.-Bl. 1873. 532) ein vierwerthiges Hydrocarbür von der Formel $C_3H_4$:

Nun aber sind nach dem Vf. nur zwei Kohlenwasserstoffe $C_3H_4$ fähig, im isolirten Zustande zu existiren, und zwar 1. das vierwerthige und acetylenartige Allylen, $CH_3.C \equiv CH$, und 2. das vierwerthige und nicht acetylenartige $CH_2 = C = CH_2$. Für letzteres schlägt Vf. den Namen *Allen* vor.

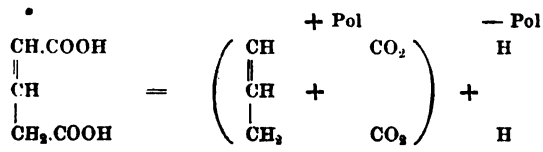
Die Itaconate geben nach Aarland den nicht acetylenartigen Kohlenwasserstoff Allen, $CH_2 = C = CH_2$, was ganz im Einklange mit der Formel (a) steht.



Die Citraconsäure giebt acetylenartiges Allylen, $CH_3.C \equiv CH$, und dieses steht ebenso im Einklange mit der Formel (c)

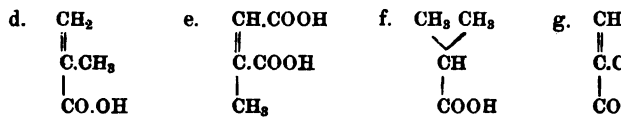


Die Mesaconsäure liefert ebenfalls acetylenartiges Allylen, $CH_3.C \equiv CH$; dieses entsteht in folge der Wanderung eines Atomes H in dem Molekül des von der Säure (Formel b) nach der Gleichung

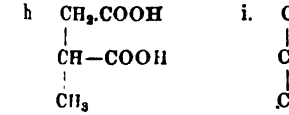



unmittelbar derivirenden Kohlenwasserstoffes $CH_2 - CH \equiv CH$, welche nach der Hypothese der mehrfachen Bindungen nicht existenzfähig ist und sich normaler Weise nur zwischen bereits vorher verbundenen Kohlenstoffatomen bildet.

Was am meisten für die Formel, welche Vf. der Citraconsäure giebt, spricht, das ist das Verhalten gewisser Kohlenwasserstoffe mit $C_4$, welche von ihr deriviren. Die Monochlor- und Monobromcrotonsäure, welche aus den Chlor-, resp. Bromadditionsproducten durch Einwirkung eines Alkalis entstehen, gehen durch Hydrogenation in Isobuttersäure, $\frac{CH_3}{CH_3}$>CH.COOH, über (Swarts; Geromont). Ferner giebt Citramonochlorpyroweinsäure, wenn man sie der Einwirkung starker Basen unterwirft, eine Säure, welche Fittig (C.-Bl. 1875. 152) mit Recht als Methakrylsäure (d) auffasst. Die Formel (c) für die Citraconsäure giebt auf eine sehr einfache Weise über diese Transformation Aufschluss (e—g):




Eine Säure von der Formel (b), welche Vf. der Mesaconsäure giebt, $COOH.CH \equiv CH—CH_2.COOH$, kann nur normale Derivate liefern, d. h. normale Buttersäure u. die Crotonsäuren, welche sich dieser anschliessen: $COOH—CH_2—CH_2—CH_3$; $COOH—CH \equiv CH—CH_3$; $COOH—CH_2—CH \equiv CH_2$. Wenn diese Formeln, welche Vf. für die Ita-, Citra- und Mesaconsäure aufstellt, die richtigen sind, so müssen die Hydrogenationsproducte derselben verschieden sein. Die Ita- und Citraconsäure müssen beide Propylenbrenzweinsäure (h), welche bei 129° schmilzt, die Mesaconsäure dagegen muss normale Brenzweinsäure (i) geben:




Nun aber geben nach Kekulé (C.-Bl. 1863. 344) alle drei Säuren ein und dieselbe Brenzweins., welche, nach ihrem Schmelzpunkte zu urtheilen, Propylenbrenzweinsäure (h) ist. So grosses Vertrauen nun auch Vf. in die Angaben K.'s setzt, so glaubt er doch, dass diese Reaction eine Wiederholung verdient; denn zu derjenigen Zeit, da sie ausgeführt wurde, war die Aufmerksamkeit weit weniger auf die Frage der Isomerie gerichtet, als gegenwärtig. Vf. wird daher die Säure $C_5H_6(COOH)_2$, welche durch Hydrogenation der Mesaconsäure entsteht, mit der normalen Brenzweinsäure, welche man auf synthetischem Wege aus primärem Propylenbromür, $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$, erhalten muss, vergleichen. Wenn Kekulé's Angaben sich bestätigen, muss man zur Annahme einer molecularen Transformation der Mesaconsäure greifen; man weiss, dass Transformationen dieser Art häufig und leicht bei diesen Säuren vorkommen. Die Mesaconsäure schmilzt, wie man weiss, erst bei 202°. Dieser hohe Schmelzpunkt könnte zu der Annahme führen, dass sie nur ein Polymeres einer anderen Säure, vielleicht der Citraconsäure, ist. Um diese Frage zu entscheiden, wird es von Interesse sein, die Dampfdichte dieser Säure und ihrer Aether zu bestimmen. Auch das gedenkt Vf. nächster Zeit auszuführen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23**. 347.)

**F. A. Pagel,** Ueber die *Orthotoluidinsulphosäure und deren Salze.* Zur Darstellung der Säure erhitzte Vf. das reine Orthotoluidin mit rauchender Schwefelsäure nach Gerver's Vorgange (C.-Bl. 1873. 645), wandte aber auch eine neue Methode an, die im Laboratorium zu Greifswald jetzt häufig zur Umwandlung der Basen in ihre Sulphosäuren dient. Sie besteht darin, dass die äthylschwefelsauren Salze auf etwa 200° erhitzt werden. Eine Lösung von äthylschwefelsaurem Calcium, welche man einfach durch Neutralisation einer heiss bereiteten und dann mit Wasser verdünnten Mischung von Weingeist und Schwefelsäure mit Calkhydrat und Concentration des Filtrates darstellt, wird mit einer Lösung des oxalsauren Orthotoluidins versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. Das äthylschwefels. Orthotoluidin krystallisirt in weissen derben, ist zolllangen Nadeln, die in einem Kölbchen im Oelbade allmälig auf 180 bis 200° erhitzt werden. Es entwickelt sich Weingeist unter Schäumen, weshalb zur Vermeidung des Uebersteigens zu Anfang vorsichtig erwärmt werden muss; später wird die Masse trocken u. man kann sie, um der vollständigen Zersetzung sicher zu sein, längere Zeit auf 200° erhalten, wenn bei dieser Temperatur tritt noch keine Zersetzung der Amidosäure ein. Man löst in

heissem Wasser, entfärbt mit Thierkohle und lässt krystallisiren. Es ist nicht gerade nothwendig, krystallisirtes äthylschwefelsaures Orthotoluidin bei dieser Methode in Anwendung zu bringen, man kann auch sogleich die vom oxalsauren Calcium filtrirte Lösung zur Trockne bringen und den Rückstand erhitzen. Nebenproducte treten allerdings, sowohl beim Erhitzen dieses Rückstandes, als auch des reinen äthylschwefelsauren Salzes auf, aber in weit geringerer Menge als beim Erhitzen des Orthotoluidins mit Schwefelsäure. Die so gewonnene Orthotoluidinsulphosäure wurde sorgfältig mit der verglichen, welche aus Orthotoluidin und Schwefelsäure dargestellt war und die Identität beider constatirt.

Das *orthotoluidinsulphos. Barium*, $(C_7H_8NSO_3)_2Ba,7H_2O$, krystallisirt in grossen rhombischen Blättern.

Die Orthotoluidinsulphosäure wurde in die Diazoverbindung und diese in die *Bromsulphotoluolsäure* verwandelt, da eine Vergleichung derselben mit den gründlich untersuchten Isomeren von bekannter Constitution Aufschluss über die Stelle der Sulphurylgruppe versprach. Von dieser Säure wurden verschiedene Salze, das Chlorür und das Amid dargestellt. — Ferner wurde daraus durch Behandlung mit Natriumamalgam die *Sulphotoluolsäure*, mehrere Salze derselben, sowie das Chlorür und das Amid gewonnen, und endlich auch die *Nitrobromsulphotoluolsäure* und die *Amidobromsulphotoluolsäure* dargestellt. Aus allen hierdurch gewonnenen Thatsachen schliesst Vf., dass für die Säure, welche beim Erhitzen des Orthotoluidins mit rauchender Schwefelsäure und beim Erhitzen des schwefelsauren Orthotoluidins entsteht, die Structur

die grösste Wahrscheinlichkeit hat. Sie müsste also *Orthoamidometasulphotoluolsäure* genannt werden. Einige Beobachtungen stehen allerdings mit dieser Annahme in Widerspruch. (Ann. Chem. 176. 291.)

**F. A. Pagel**, Ueber die *Nitrodiazoverbindung der Paramidoorthosulphotoluolsäure*. Die Entstehung dieser Verbindung hat Weckwarth am Schlusse seiner Untersuchung über die Metabromorthosulphotoluolsäure (C.-Bl. 1874. 515) bereits angedeutet (Ann. Chem. 173. 202). Nach ihm wird die getrocknete und fein gepulverte Paramidoorthosulphotoluolsäure in stark abgekühlter rauchender Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit in flachen Schalen der Verdunstung überlassen, wobei sich grosse, gut ausgebildete Krystalle von der Form des Nitroprussidnatriums abscheiden, die alle Eigenschaften der Diazoverbindungen besitzen. Vf. machte in Bezug auf diesen Gegenstand noch die Beobachtung, dass es nicht vortheilhaft ist, die Säure im Sommer darzustellen, weil nur in sehr niedriger Temperatur die salpetersaure Lösung ohne Zersetzung, Gasentwickelung, längere Zeit stehen gelassen werden kann. Die Gewinnung grösserer Mengen ist sehr mühsam. Die Nitrodiazoverbindung zersetzt sich nicht beim Kochen mit absolutem Alkohol unter gewöhnlichem Luftdrucke, aber bei Erhöhung des Siedepunktes durch den Ueberdruck einer 250 Mmtr. hohen Quecksilbersäule entsteht *Nitrosulphotoluolsäure*. Von letzterer wurde das Bariumsalz dargestellt, aus diesem nach Fällung des Bariums mit kohlensaurem Ammoniak und Behandlung mit Schwefelwasserstoff *Amidosulphotoluolsäure* gewonnen. Aus der Vergleichung der Salze der letzteren ergiebt sich, dass sie nicht mit der Metamidoorthosulphotoluolsäure von Lorenz identisch ist. Beim Auflösen der Paramidoorthosulphotoluolsäure in rauchender Salpetersäure entsteht ausser der Nitrodiazoverbindung Weckwarth's wenigstens noch eine gut charakterisirte Verbindung. Sie setzt sich nach Entfernung jener in kleinen gelblichen Nadeln ab. Diese Krystalle sind äusserst leicht zersetzbar; schon beim Stehen an der Luft im feuchten Zustande findet fortwährend Gasentwickelung Statt. Sie müssen daher möglichst rasch durch Pressen zwischen porösen Steinen und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie besitzen dann ein pulverförmiges Aussehen, verpuffen lebhaft beim Erhitzen auf dem Platinbleche, entwickeln beim Erwärmen mit Wasser Stickgas, werden aber nicht von absolutem Alkohol zersetzt, auch wenn der Siedepunkt desselben durch den Druck einer 320 Mmtr. hohen Quecksilbersäule erhöht worden ist. Eine Stickstoffbestimmung ergab eine Zahl, welche nahezu mit der Formel $C_6H.CH_3.N_2.SO_3(NO_2)_2$ stimmte. Wenn diese Formel richtig wäre, müsste bei Zersetzung mit Wasser Dinitrokresolsulphosäure entstehen. Es gelang aber nicht, krystallisirte Salze derselben darzustellen. (Ann. Chem. 176. 304.)

**Fr. Bente**, Ueber anderweitige *Darstellung von Levulinsäure*. Auf Veranlassung von Tollens hat Vf. versucht, die Levulinsäure (vergl. C.-Bl. 1874. 758) aus anderem Materiale als Rohrzucker darzustellen. Diese Darstellung ist sowohl bei Anwendung von Filtrirpapier als auch von geschliffenem Tannenholze und von Caragheenmoose gelungen. Die genannten Körper wurden zuerst in dem gleichen Gewichte Pergamentpapiersäure (4 Gew. Thle. Schwefelsäure auf 1 Gew.-Thl. Wasser) zu lösen versucht, was beim Holze nicht völlig, beim Filtrirpapiere und Caragheenmoose dagegen sehr gut gelang. Die erhaltenen Lösungen wurden dann mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, dass eine 5 proc. Säure re-

sultirte. Diese Mischung wurde nun 8 Tage lang im Salpeterbade gekocht. Nach dem Entfernen der Schwefelsäure durch gepulverten Marmor wurde die filtrirte, stark eingedampfte, nun syrupförmige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch Ausschütteln mit Aether neben Ameisensäure die Levulinsäure erhalten, aus welch letzterer nach völligem Verdampfen der Ameisensäure auf dem Wasserbade durch Sättigen mit Zinkoxyd das Zinksalz dargestellt wurde. Da dieses aber nicht das am besten charakterisirte Salz der Säure ist, so stellte Vf. durch Versetzen der gesättigten Lösung desselben mit conc. salpeters. Silberlösung das Silbersalz dar, welches nicht nur bei der Analyse die für das levulins. Silber erforderlichen Silberprocente ergab, sondern dessen Winkelgrössen auch genau mit denen des aus Zucker dargestellten levulins. Silbers übereinstimmten. Auch das Zinksalz der aus Filtrirpapier bereiteten Säure ergab bei der Zinkbestimmung gut auf das levulins. Salz stimmende Zahlen. Neben dieser Säure erhielt man in allen Fällen, wie oben bemerkt, Ameisensäure, welche durch die gewöhnliche Reaction mit salpetersaurem Silber erkannt wurde. Papier und Holz lieferten ausser den genannten Säuren Traubenzucker, das Caragheenmoos dagegen einen bis jetzt nicht krystallisirenden, süss schmeckenden Syrup, der das polarisirte Licht schwach links dreht und dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

Schliesslich bemerkt Vf., dass nach einer Mittheilung von **A. Stutzer** (Inaugural-Dissertation) durch Kochen von Cellulose mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) keine Levulinsäure entsteht. Der Beweis für die Abwesenheit derselben erscheint dem Vf. jedoch nicht sicher erbracht zu sein, indem Sr. zur Entfernung der Schwefelsäure Chlorbarium angewendet hat, somit freie Salzsäure in der Lösung enthalten war, deren Menge er durch directen Zusatz dieser Säure noch vergrösserte, und diese die Levulinsäure beim Eindampfen eventuell zerstört haben kann, da dieselbe nach einer mündlichen Mittheilung von Tollens durch conc. Salzsäure in höherer Temperatur verharzt wird. (Ber. Chem. Ges. **8**. 416.)

**F. Fittica**, Ueber *Azobenzoësäuren*, eine *vierte Mononitro-* und eine *fünfte Dinitrobenzoësäure*. Vf. hat zunächst die Vermuthung, dass die Azobenzoësäure vielleicht mit der Azoxybenzoësäure identisch sei, einer experimentellen Prüfung unterworfen und nicht bestätigt gefunden. Bezüglich der Nitrobenzoësäuren hat zuerst Griess darauf aufmerksam gemacht, dass beim Nitriren der Benzoësäure nach der Gerland'schen, durch Ernst verbesserten Methode neben der gewöhnlichen Metanitrobenzoësäure eine gewisse Menge Orthosäure zu gleicher Zeit entsteht und hat die Trennung derselben mit Hülfe der Bariumsalze bewerkstelligt. Vf. hat nun nach dieser Methode die Metasäure isolirt und gefunden, dass sie nicht den angegebenen Schmelzp. 141° zeigt, sondern vielmehr constant bei 125° schmolz. Ueberhaupt giebt er an, die Erfahrung gemacht zu haben, dass die bei 141—142° schmelzende sogen. Metanitrobenzoësäure keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von zwei isomeren Säuren ist, von denen die eine im reinen Zustande bis jetzt noch nicht dargestellt zu sein scheint und eine neue vierte Mononitrobenzoësäure repräsentirt, während die andere die gewöhnliche oben erwähnte, bei 125° schmelzende Nitrobenzoesäure ist. Er behält sich hierüber weitere Untersuchungen vor. Vf. theilt endlich mit, dass er durch Kochen von Orthonitrotoluol mit Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 spec. Gew. eine (5.) bei 234° schmelzende Dinitrobenzoësäure erhalten habe, welche er in die Amidosäure überzuführen versuchen wird. (Ber. Chem. Ges. **8**. 252.)

**E. Widnmann**, Zur Kenntniss der *Nitrobenzoesäure*. Erlenmeyer hat im J. 1861 gefunden, dass Amidobenzoësäure, welche nach dem von L. Ernst angegebenen Verfahren dargestellt war, beim Behandeln mit chlors. Kali und Salzsäure Chloranil liefert. Nachdem nun Griess mitgetheilt hatte, dass die nach der Methode von Ernst dargestellte Nitrobenzoësäure ein Gemenge von Ortho- (1,2) und Meta- (1,3) Nitrobenzoësäure ist, und demnach wohl auch die aus der ursprünglichen Nitrosäure erhaltene Amidosäure ein Gemenge aus Ortho- und Metaverbindung sein musste, war es interessant, zu ermitteln, ob nicht am Ende nur die Orthoamidobenzoësäure bei dem oben erwähnten Versuche die Muttersubstanz des Chloranils gewesen sei. Auf Erlenmeyer's Veranlassung hat daher Vf. Ortho- und Metanitrobenzoesäure dargestellt. Dabei ergab sich, dass die Trennung der beiden Säuren nach dem Griess'schen Verfahren in grösseren Mengen nicht mit Vortheil vorgenommen werden kann. Durch Decken des rohen Nitrirungsproductes mit kaltem Wasser aber gewann man eine Metasäure, deren Schmelzpunkt 139° ist. Die Orthosäure liess sich mit befriedigender Ausbeute nach der Methode von Weith durch Oxydation von Orthonitrotoluol gewinnen; Schmelzp. 143°. Erlenmeyer macht diese vorläufige Mittheilung in Folge der Arbeit von Fittica (s.o.), um dem Vf. das Recht zur Fortsetzung seiner Untersuchung zu wahren. Zugleich möchte er aber auch, um den Beweis der Unhaltbarkeit der jetzigen Vorstellung über die Seitenketten im Benzol noch zu suspendiren, auf zwei Punkte aufmerksam machen, die vielleicht auf kürzerem Wege zur Erklärung der verschiedenen von Fittica zum Theil zusammengestellten, zum Theil selbstgemachten Beobachtungen führen: 1. Es ist möglich, dass bei der Nitrirung der Benzoësäure neben Ortho- und Meta- auch eine gewisse Menge Paranitrobenzoësäure ent-

steht. 2. Es ist möglich, dass die verschiedenen Nitrobenzoësäuren ähnliche Combinationen bilden, wie z. B. Benzoësäure und Zimmtsäure, Palmitin- und Stearinsäure etc. (Ber. Chem. Ges. **8**. 392.)

**P. Griess**, Ueber *Nitrobenzoësäure*. Die obige Mittheilung von Fittica, dass eine Metanitrobenzoësäure von dem Schmelzpunkte 141° nicht existire, hat den Vf. veranlasst, nochmals eine grössere Menge solcher von ihm für rein gehaltenen Säure, die genau bei 141° schmolz, in das Bariumsalz zu verwandeln, dieses vier Mal aus heissem Wasser umzukrystallisiren und zwar so, dass die Mutterlauge, welche bei den einzelnen Krystallisationen abfielen, bei Seite gestellt wurden. Die ursprüngliche Quantität des Bariumsalzes war auf diese Weise auf ungefähr ein Viertel zusammengeschrumpft. Er hat dann aus diesem Reste die Nitrobenzoësäure wieder abgeschieden, sie in viel heissem Wasser gelöst, erkalten gelassen und von den so erhaltenen Krystallen den Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe ergab sich abermals genau bei 141°, und bei ganz derselben Temperatur schmolz auch diejenige Portion der Säure, welche beim Einengen der Mutterlauge gewonnen wurde, aus welcher sich die Krystalle abgeschieden hatten. Auch durch noch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist wurde keine Veränderung des Schmelzpunktes bewirkt. Schliesslich hat Vf. auch noch die oben erwähnten Mutterlaugen, welche sich beim viermaligen Umkrystallisiren des Bariumsalzes gebildet hatten, gemeinschaftlich eingedampft und auch daraus die Säure wieder abgeschieden und deren Schmelzpunkt bestimmt. Vf. fand ihn in allen Fällen bei 141°. — Bei dieser Gelegenheit giebt Vf. an, neuerdings gefunden zu haben, dass beim Nitriren der Benzoësäure nach der Gerland'schen Methode neben Meta- und Orthobenzoësäure auch noch Paranitrobenzoësäure entsteht. (Ber. Chem. Ges. **8**. 526.)

**A. Ladenburg**, Ueber *isomere Disubstitutionsderivate des Benzols*. Vf. hat vor einiger Zeit den Beweis zu liefern gesucht, dass nur drei isomere Disubstitutionsderivate des Benzols existiren können (C.-Bl. 1875, 51). Hiergegen sind nun neuerlich von drei verschiedenen Forschern Mittheilungen erschienen, welche nach dieser Richtung hin positive Behauptungen aufstellen. Zunächst will Hlasiwetz uns dem Gentianin ein zweites Dioxybenzol dargestellt haben (C.-Bl. 1874. 568); doch scheint dasselbe dem Vf. mit dem Hydrochinon identisch zu sein. — Weiter hat Fittica (s. o.) kürzlich von einer vierten Nitrobenzoësäure berichtet, was an sich schon unwahrscheinlich schien, von dem Vf. aber selbst noch einer näheren Prüfung unterworfen wurde. Er fand, dass beim Nitriren der Benzoesäure in weitaus grösster Menge Metanitrobenzoësäure von 141,5° Schmelzpunkt erhalten wird, und dass sich diese Säure nicht, wie Fittica angiebt, in zwei andere Säuren von 125° und 179° Schmelzpunkt spalten lasse, dass auch der Schmelzpunkt jener Metasäure constant derselbe blieb, nachdem man sie in das Barytsalz verwandelt, dieses durch Umkrystallisiren in mehrere Theile zerlegt und daraus die Säure wieder dargestellt hatte. Daneben entsteht, wie Vf. bestätigt, ausser Ortho- auch noch Paranitrobenzoësäure. Eine Nitrobenzoësäure von dem constanten Schmelzpunkte 178—179°, wie sie Fittica behauptet gefunden zu haben, liess sich nicht isoliren. — Limpricht endlich hat neuerlich Mittheilungen über vier isomere Brombenzolsulphosäuren gemacht (C.-Bl. 1875. 275); Vf. hält die Thatsache vorläufig noch nicht für fest gestellt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 535.)

**Mercadante** und **Colosi**, Ueber *Ausscheidung von Kohlensäure durch Pflanzenwurzeln*. Die Vff. haben den schon mehrfach angestellten Versuch wiederholt, Pflanzen derart vegetiren zu lassen, dass die Wurzeln sich in mit Lakmus gefärbtem Wasser befanden. War nun die Wurzelfasern möglichst unversehrt, so war in den ersten 24 Stunden, und überhaupt so lange die Wurzeln als normal betrachtet werden konnten, keine Kohlensäureausscheidung wahrzunehmen. Dieselbe erfolgte erst, wenn an der Wurzel wirklich Zersetzung ersichtlich war. Von zwei gleichen Pflanzen, von denen die eine ihrer Blätter beraubt war, ergab nur diese und erst nach sechs Tagen reichlichere Ausscheidung von $CO_2$. Die Verfasser schliessen daraus, dass die von den Blättern aufgenommene $CO_2$ zu der von den Wurzeln abgegebenen in keiner Beziehung stehe. Sie sind auch der Ansicht, dass die etwa von den Wurzeln ausgeschiedene $CO_2$ für die Löslichkeit der Bodenbestandtheile nicht in Betracht komme und dass andererseits die organischen Bodenbestandtheile nicht in der Art auf die gelösten, unorganischen einwirken, dass letztere unlöslich und der Wurzelabsorption unzugänglich gemacht würden. (Ber. Chem. Ges. **8** 442; Gazz. Chim. **5**. 32.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**G. Kühnemann**, *Untersuchung der ungekeimten Gerste auf Zucker und Dextrin*. In Widerspruche mit den Angaben anderer Forscher hat Vf. in der ungekeimten Gerste krystallisirenden Zucker aufgefunden; ausserdem eine in Wasser schwer lösliche, die Polarisationsebene nach links drehende Substanz, welche er *Sinistrin* nennt; ferner eine zweite Substanz, welche in Wasser sehr leicht löslich ist und durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt wird; endlich eine in wässriger Lösung nicht flüchtige organische Säure. D.

gegen konnte Dextrin weder in der ungekeimten noch in der gekeimten Gerste nachgewiesen werden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 387.)

**L. Lewin**, Ueber das *Thymol, als antiseptisches und antifermentatives Mittel*. Auf Veranlassung von Liebreich hat Vf. Versuche mit heiss gesättigten concentrirten Lösungen von Thymol (1:1000) angestellt, um dasselbe in seinen antiseptischen Wirkungen mit Carbolsäure und Salicylsäure zu vergleichen. Es ergab sich, dass die Zuckergährung in den verschiedensten Verhältnissen von Hefe zu Zucker eingeleitet durch $^1/_{10}$-proc. Thymollösungen, in nicht zu geringer Menge angewandt, vollkommen inhibirt wird, bei geringem Zusatz dagegen nur zu einer minimalen Entwickelung gelangt, während dies fast vierfach so starke Lösungen von Carbol- und Salicylsäure nicht einmal annähernd zu leisten im Stande sind. Eine bereits eingeleitete Gährung wird durch Thymolzusatz sofort zum Stillstand gebracht. Milch, die mit Thymol versetzt war, zeigt erst 20 Tage später die Erscheinungen der Gerinnung als mit einer gleichen Quantität Wasser gemischte Milch. Während normale Milch in einem offenen Gefässe stehend schon nach 10—12 Tagen zu faulen beginnt, bietet die Thymolmilch noch nach 5 Wochen den aromatischen Thymolgeruch und keine Spur von Schimmelpilzen dar. Zugleich ist die freie Säure zu jeder Zeit in der Thymolmilch viel geringer, als in der normalen Milch. Normales filtrirtes Hühnereiweiss fault in Berührung mit der Luft bereits nach 3—4 Tagen, dagegen konnte in mit Thymolwasser versetztem Eiweiss nach 11 Wochen auch nicht das geringste Zeichen der fauligen Zersetzung nachgewiesen werden; es roch wie beim Beginn des Versuches nach Thymol. Ganz ähnliche Resultate erhielt Vf. bei der Behandlung von putridem Eiter mit Wasser und Thymol. Der mit Thymol versetzte Eiter verlor sofort seinen fötiden Geruch und hielt sich in diesem Zustande etwa 5 Wochen, bis er eintrocknete. Die Fäulniss des wässrigen Eiters dagegen nahm so zu, dass bereits nach 4 Tagen die ganze Flüssigkeit von Schimmelpilzen bedeckt war. Die Eiterkörperchen selbst verlieren durch Liegen in Thymolwasser ihre Contractionsfähigkeit, indem sie zugleich stark aufquellen. Harn mit Thymolwasser gemischt ging erst durchschnittlich nach 5 Wochen Veränderungen ein, die auf Zersetzung hinwiesen. Dagegen gelingt es durch einen geringfügigen Zusatz von Thymol zu Leim- oder Gummilösungen die Fäulniss für 4—5 Monate und noch länger absolut aufzuheben. Die Blausäurebildung durch Einwirkung von Amygdalin auf Emulsin geht auch in Gegenwart von Thymol vor sich, obgleich erst dann, wenn man das Gemisch über freiem Feuer destillirt. Indem Vf. noch hinzufügt, dass das Thymol im Stande ist, die Wirkung putriden Eiters auf den thierischen Organismus aufzuheben, resp. gar nicht eintreten zu lassen und dass es ferner, wie er dies in der Klinik v. Langenbeck beobachtete, höchst desodorirend wirkt, so wird man nicht umhin können, dasselbe den besten Antiseptica als gleichwerthig an die Seite zu setzen. (Med. C.-Bl. 1875. 324.)

**O. Brefeld**, Ueber einige *Reagentien auf freien Sauerstoff* und über die Bedeutung desselben für die *Vermehrung der Hefezellen*. Vf. erkennt die Widerlegungen Traube's (C.-Bl. 1875. 102) nicht an und spricht sich, ohne neue Versuche zu bringen, in einer längeren Auseinandersetzung darüber aus. Er bleibt dabei, dass er gezeigt habe, dass sich Hefe nur in sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten entwickeln könne, und meint, dass die Hefe ein weit empfindlicheres Reagens auf Sauerstoff sei als Indigolösung etc. (Ber. Chem. Ges **8**. 421.)

**Feser** und **Friedberger**, Ueber die *Verbindungsform der Salicylsäure und des salicylsauren Natriums im Blute* und eiweisshaltenden Flüssigkeiten. Die Vff. beobachteten bei ihren physiologischen Experimenten mit Salicylsäure an Thieren, dass sich die verabreichte Salicylsäure aus dem Blute der Versuchsthiere nicht durch Aether ausziehen lässt, woraus sich deutlich ergiebt, dass sich dieselbe darin nicht frei und ungebunden vorfinden kann. Auch als Alkalimetallsalz ist sie im Blute nicht vorhanden, denn solches ist gleichfalls, wenn auch schwer, in Aether löslich, und müsste sich im Aetherextracte des Blutes durch Eisenchlorid nachweisen lassen. Die Thatsache, dass der Aether erst durch Ansäuern des Blutes Salicylsäure aufnimmt, weist mit Bestimmtheit darauf hin, dass sich die Salicylsäure in einer in Aether unlöslichen Verbindungsform, welche durch Säuren zersetzt wird, im Blute vorfindet. Vff. dachten dabei gleich an Eiweisskörper, mit denen sich die Salicylsäure auch ausserhalb des Körpers zu verbinden vermag. Einige nach dieser Richtung angestellte Versuche bestätigten diese Voraussetzung. Setzt man nämlich zu Hühnereiweiss, Blutserum oder ganzem Blute eine wässerige Salicylsäurelösung in einer solchen Menge, dass noch keine bleibende Gerinnung eintritt, so geben diese Mischungen an Aether ebenfalls keine Salicylsäure ab, erst nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure oder Salzsäure lässt sich solche ausziehen, ein Beweis, dass die entstandene und in Lösung erhaltene Salicylsäureeiweissverbindung durch Säure wieder gespalten wird und ein Verhalten darbietet, wie Vff. es im Blute beobachtet haben. Salicylsaures Natrium fällt Eiweisslösungen nicht, dessenungeachtet geht dieses mit gelöstem Eiweisse Verbindung ein und diese ist ebenfalls in Aether unlöslich; bei einem grösseren Zusatze dieses Salzes bleibt aber ein Theil desselben frei, und man kann den Gemischen durch reinen Aether nur den frei gebliebenen Antheil wegnehmen. Den Rest erhält man erst nach Ansäuern und wiederholter Aether-

extraction. Ganz das gleiche Verhalten bestand mit dem Blute eines mit Natriumsalicylat vergifteten Thieres. Wie sich die Salicylsäureeiweissverbindung im Organismus bildet u. umsetzt, sollen weitere Versuche (besonders Experimente mit Ozon bei Gegenwart und Abwesenheit von Alkalimetallcarbonat) lehren. (Pharm. Centralh. **16**. 147.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**H. Kaemmerer,** Ueber den *Chromgehalt des Smirgels und des Bolus.* Genth berichtet (C.-Bl. 1874. 282), dass er chromführenden Syenit als steten Begleiter des Korunds gefunden habe. Vf. theilt in Bezug hierauf mit, dass in seinem Laboratorium durch **Krebs** verschiedene Sorten Smirgel untersucht worden sind, bei denen sich immer kleinere u. grössere Mengen Chrom ohne Schwierigkeit nachweisen liessen. In gleicher Weise hat er auch verschiedene käufliche Bolussorten auf Chrom untersucht und jede derselben chromhaltig gefunden. (J. prakt. Chem. [N. F.] **11**. 79.)

**E. Pollacci,** Ueber die *alkalischen Sulphüre in Mineralwässern.* Nach dem Vf. entstehen dieselben nicht infolge einer Reduction von Sulphaten durch organische Substanzen, sondern in den meisten Fällen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Carbonate u. Silicate. Namentlich würde als Polycarbonat gelöstes Calciumcarbonat leicht in Sulphür verwandelt. Andererseits würde aber bei vorherrschender Kohlensäure das Sulphür in Carbonat übergeführt. Hierbei verbindet sich ein Theil des abgeschiedenen Schwefels mit den Monosulphüren und die Polysulphüre werden theilweise zu Hyposulphiten oxydirt. Diese verschiedenen Wirkungen lassen den Sulphürgehalt der Mineralwässer niemals eine gewisse Grenze übersteigen. Bei silicathaltigen Schwefelwässern werde die Trübung nicht allein durch Schwefel, sondern auch durch sich abscheidende Kieselsäure bewirkt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 440; Gazz. Chim. **5**. 7.)

## 7. Analytische Chemie.

**H. Kaemmerer,** Ueber den *Nachweis von salpetriger Säure und Salpetersäure im Wasser.* In Bezug auf die von Fresenius (C.-Bl. 1874. 282) erhobenen Bedenken gegen die Empfindlichkeit der von Kaemmerer (C.-Bl. 1874. 185. 235) vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure (Ansäuerung mit Essigsäure statt mit Schwefelsäure), sowie gegen den von Fresenius gemachten Vorschlag, die Probe nach Zusatz der Essigs zu destilliren, theilt Vf. jetzt Versuchsresultate mit, welche zeigen, dass durch das Destilliren die Probe an Zuverlässigkeit verliert, insofern in dem Falle, wenn das untersuchende Wasser zugleich Nitrate und organische Stoffe enthält, letztere beim Erhitzen reducirend auf die Nitrate wirken und salpetrige Säure bilden, so dass diese auch da gefunden werden kann, wo sie gar nicht präexistirt. Hiernach scheint die Destillationsmethode mit Essigsäure ebenso unbrauchbar, wie die Anwendung von Schwefelsäure mit Ansäuern. Was nun die angezweifelte Empfindlichkeit betrifft, so hat Vf. durch **Gramp** eine Reihe von Versuchen ausführen lassen, deren Resultate keineswegs ungünstig ausfielen. Man erhielt z. B. noch eine stark violette Trübung in einer Lösung, welche im Liter 2,765 Mgrm. und eine schwach violette in einer Lösung, welche im Liter 0,553 Mgrm. $HNO_2$ enthielt. Dieselben Resultate ergaben sich auch bei Brunnenwässern verschiedener Art, die an sich keine Reaction mit Jodkalium und Essigsäure gaben, nachdem sie mit entsprechenden Mengen einer Lösung von Kaliumnitrit versetzt waren. Damit ist die Grenze der Reaction keineswegs erreicht, denn nach längerem Stehen treten auch bei grösserer Verdünnung noch Violetfärbung und Bläuung ein, doch hält Vf. alle Reactionen mit Jodkaliumstärke, die nicht sofort eintreten, für höchst unsicher, weil schon sehr schwache Säuren das Jodkalium zersetzen und die frei werdende Jodwasserstoffsäure nicht allein sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft, sondern auch durch das Licht Zersetzung erleidet; weshalb Resultate, die bei Abschluss der Luft erhalten sind, keineswegs als absolut sichere angesehen werden dürfen.

Noch weit mehr gilt dies für Versuche mit Anwendung von Schwefelsäure, weil auch die Schwefelsäure bekanntlichnoch in sehr grosser Verdünnung (1:4000 Bunsen) zersetzend auf die Jodwasserstoffsäure einwirkt. — Vf. hat nun ferner gefunden, dass die Empfindlichkeit der Reaction noch bedeutend gesteigert wird, wenn man der Probe etwas broms. Natrium zusetzt. In diesem Falle trat Violetfärbung noch ein in einer Lösung, die im Liter nur 0,2765 Mgrm. $HNO_2$ enthielt. Die Reaction beruht offenbar darauf, dass broms. Natrium oder Bromsäure durch $HNO_2$ leichter reducirt als KJ zersetzt wird. Das frei werdende Brom wirkt dann seinerseits auf das Jodkalium und bewirkt dadurch die Entstehung der Jodstärke. Auch bei dieser Reaction kann nur eine sofort eintretende Bläuung oder Violetfärbung als sicher durch salpetrige Säure verursacht gelten, denn nach 15—20 Minuten tritt auch zwischen Natriumbromat (resp. Bromsäure) und Jodkalium allein bei Gegenwart bei Gegenwart von Essigsäure eine Zersetzung ein, die sich durch Violettfärbung kund giebt. — Gegen die Anwendung von Schwefelsäure zum Ansäuern spricht sich Vf.

abermals ganz bestimmt aus. Was die Prüfung auf Salpetersäure betrifft, so hat Vf. bekanntlich dafür Schwefelsäure, Jodkaliumstärke und Zinkstaub als die geeignetsten Reagentien empfohlen. Er hat auch die Empfindlichkeit dieser Methode durch **Gramp** prüfen lassen, wodurch festgestellt wurde, dass man mit derselben sogleich eine Violettfärbung bei 6,237 Mgrm., eine schwachviolette Färbung bei 0,6237 Mgrm. und nach 10 Minuten noch eine schwache Violettfärbung bei 0,3119 Mgrm. $HNO_3$ im Liter erhielt. (Vgl. auch Gratama C.-Bl. 1875. 294). (Journ. prakt. Chem. [N.F.] **11**. 63.)

**Fr. Gramp**, Ueber die quantitative *Bestimmung der Salpetersäure*, besonders *im Wasser*. Vf. hat die verschiedenen zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden geprüft und gefunden, dass die Umwandlung der Säure in Ammoniak durch Natriumamalgam und Zinkstaub am vortheilhaftesten sich erweist, und zwar wirkt jenes noch rascher als dieser. (J. prakt. Chem. [N.F.] **11**. 72.)

**J. Seegen**, Ueber die *reducirende Wirkung von Zucker und Harnsäure in der Kälte*. Da bekanntlich Harnsäure das Kupferoxyd in der Wärme ebenso wie Zucker zu Kupferoxydul reducirt, es also zweifelhaft erscheint, ob geringe Reductionserscheinungen, die nicht selten Harn beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung hervorruft, auf die Anwesenheit von kleinen Mengen Zucker zu beziehen seien, oder ob diese Erscheinungen durch die etwa in etwas grösserer Menge vorhandene Harnsäure veranlasst sind, wurde als wichtiger Controlversuch angegeben, eine Probe mit der Fehling'schen Lösung in der Kälte auszuführen und zwar die Mischung ohne jedes Erwärmen durch 6—24 Stunden stehen zu lassen. Bei Gegenwart von Zucker werde auch in der Kälte eine Reduction erfolgen, während Harnsäure allein in der Kälte nicht reducirend wirke. Vf. hat, um den Werth dieses Controlversuches kennen zu lernen, den Einfluss von Zucker und von Harnsäure auf Fehling'sche Probeflüssigkeit geprüft und ist zu folgenden Resultate gelangt: Es ist allerdings richtig, dass eine an Zucker noch ziemlich reiche Lösung auch in der Kälte das Kupferoxyd zu reduciren im Stande ist. Aber diese Fähigkeit hört ganz auf, wenn Zucker in kleinen Mengen vorhanden ist. Vf. hat gefunden, dass eine wässerige Zuckerlösung, welche 0,1 p. c. Zucker enthält, in der Kälte eine kaum bemerkenswerthe Reduction hervorbringt, dass eine wässrige Zuckerlösung, welche 0,05 p. c. Zucker enthält, in der Kälte gar nicht mehr reducirt. Ein künstlich dargestellter Zuckerharn von 0,1 p. c. Zuckergehalt bewirkte in der Kälte eine sehr schwache Entfärbung der Kupferlösung ohne Ausscheidung. Die durch Kohle filtrirte $^1/_{10}$proc. Zuckerharnlösung ist in der Kälte vollständig wirkungslos, während sie in der Wärme die eclatanteste Ausscheidung von Kupferoxydul hervorruft. Versuche mit reinen Harnsäurelösungen zeigten, dass reiche Harnsäurelösungen bis 0,5 p. c. (Mengen, die freilich im Harne nie vorkommen) gleichfalls sehr rasch verändernd auf die Fehling'sche Lösung in der Kälte einwirken. Diese wird vollständig entfärbt und es scheidet sich ein blendend weisser Niederschlag aus, der an der Luft nach längerer Zeit grün wird. Ueber die Constitution dieses Salzes wird Vf. später Weiteres mittheilen. Soviel ist sicher, dass auch Harnsäure in der Kälte nicht wirkungslos ist und sehr leichte Verfärbungen dürften auch auf diese zu beziehen sein. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass dieser Controlversuch unverwerthbar ist, wenn es sich um die Ermittlung von kleinen Zuckermengen handelt. (Med. C.-Bl. 1875. 323.)

**W. Sokoloff**, Ueber die *Bestimmung der Blausäure bei Vergiftungsfällen*. Die Versuche wurden an jungen Hunden angestellt, die 0,028 Grm. CNH erhielten. Die Cadaver gaben noch nach Verlauf von 6, 10, 14 bis 22 Tagen entschieden Anzeichen der Cyanwasserstoffsäure. Vf. lenkt die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf, dass er in den ersten Antheilen der Destillation des Mageninhaltes mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure keine Blausäure nachweisen konnte, während dieselbe sich in dem zweiten Destillate zeigte. Das scheint darauf hinzuweisen, dass die CNH sich nach den Vergiftungen im Organismus nicht in Form einfacher Cyanmetalle vorfindet, sondern der Cyandoppelsalze, welche durch verdünnte Mineralsäuren schwer zersetzt werden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 434.)

## 8. Technische Chemie.

**L. Erdmenger**, Ueber die *Veränderungen*, welche *Portlandcäment* durch Lagern erleidet. (Pol. J. **215**. 538; **216**. 68.)

**Ch. Girard**, Bemerkungen über einige *Eigenschaften des Methylnitrates*. Diese Verbindung, welche im J. 1835 von Dumas und Peligot entdeckt worden ist, spielt gegenwärtig eine wichtige Rolle in der Farbenindustrie. Lea zeigte 1862, dass man das Methylnitrat in den meisten Fällen und besonders bei der Darstellung von Methylamin, Dimethylamin etc. statt des Methyljodürs anwenden könne. Seitdem fand dasselbe Benutzung bei der Fabrication der violetten Rosanilinabkömmlinge, ferner zur Darstellung der Methylbasen des Anilins (Methylanilin, Dimethylanilin etc.), endlich in neuester Zeit zur Bereitung der grünen Abkömmlinge des Rosanilin- oder des Dimethylanilinviolettes. Man kann daher wohl sagen, dass das Methylnitrat seit dem J. 1862 das Methyljodür so gut wie gänzlich verdrängt hat. Dumas und Peligot erwähnen schon die Leichtigkeit, mit der dieses Nitrat

sich entflammt und explodirt. Angesichts der in neuerer Zeit in Deutschland und Frankreich vorgekommenen Explosionen hat Vf. versucht, ob man diese gefährlichen Eigenschaften nicht ähnlich, wie beim Nitroglycerin, durch Beimischung anderer Substanzen herabsetzen könne. Er hat sich überzeugt, dass viele Körper, u. A. Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, Aceton, Benzol, Toluol etc. unter gewissen Bedingungen die Explosionsfähigkeit des Methylnitrates, wenn nicht ganz verhindern, so doch wenigstens sehr bedeutend zu vermindern im Stande sind. Ein Gemenge aus 2—3 Thln. der genannten Substanzen mit 1 Thl. Methylnitrat explodirt nicht mehr. Vf. hat ferner gefunden, dass das Methylnitrat wie das Nitroglycerin durch Stoss explodirt. Man brauche nur ein Stück Filtrirpapier damit zu tränken und dasselbe auf einem Ambos stark mit einem Hammer zu schlagen, um eine ebenso heftige Explosion wie beim Nitroglycerin zu erhalten. Wenn man es dagegen mit seinem doppelten oder mehrfachen Gewichte Aceton oder Methylalkohol verdünnt, so explodirt es unter den genannten Bedingungen nicht mehr. Mit pulverförmigen festen porösen Körpern, wie Kieselguhr, Tripel etc., giebt es dynamitähnliche Mischungen und es ist daher nicht unmöglich, dass unter gewissen Bedingungen das Methylnitrat anstatt des Nitroglycerins Verwendung findet. (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S] **23**. 63.)

## Thermochemische Untersuchungen über die Zersetzung der Bromüre einiger fetten Säuren durch Wasser,

von

W. Louguinine.

Alle Bromüre, welche zu den Untersuchungen gedient haben, hat sich Vf. selbst durch Einwirkung von 1 Mol. $PBr_3$ auf 3 Mol. Säure dargestellt, sorgfältig gereinigt und analysirt. So oft es möglich war, wurden Producte verschiedener Darstellung gleichzeitig untersucht. Die Zersetzung der Bromüre durch reines Wasser erfolgt nur äusserst langsam. Daher wurde zu dem Auskunftsmittel gegriffen, die Zersetzung durch Kali zu bewirken und dann auf Wasser zu berechnen. Die Reactionen waren auf diese Weise in 5—10 Minuten vollendet.

1. *Wärmetönung bei Zersetzung von Butyrylbromür (aus Gährungsbuttersäure) durch 5 procent. Kalilösung.*

Dieses Bromür ist schon von Berthelot und dem Vf. bei ihren früheren Untersuchungen studirt und beschrieben worden. Es waren damals zwei Versuche ausgeführt worden, der eine mit Wasser, welcher fast 1 Stunde dauerte und daher eine Correction nöthig machte, und der andere mit verdünnter Kalilösung. Das Resultat dieser Versuche schien anzudeuten, dass das Butyrylbromür eine Ausnahme in der Reihe der übrigen Fettsäurebromüre bildet, und deshalb erschien es wünschenswerth die Versuche zu wiederholen. Das benutzte Präparat war, wie die Analysen zeigten, rein: gef. 53,21 Br (ber. 52,98 Br).

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 50,070 Cal. | 50,428 Cal. | 50,202 Cal. |
| $t =$ | 16,9° | 16,5° | 16,58° |

Mittel 50,233 Cal. für 151 Grm. Bromür.

50,233 Cal. — 14,350 Cal. (Wärmetönung bei der Bildung des butters. Kaliums —13,500 Cal. (Wärmetönung bei der Bildung von KBr) = 22,383 Cal.

Bei der Zersetzung des Butyrylbromürs durch Wasser werden also 22,383 Cal. entwickelt, eine Zahl, welche beträchtlich niedriger ist als die bei den früheren Versuchen gefundene (27 Cal.)

22,383 Cal. —20 Cal. (Wärmeentwickelung bei der Auflösung von gasförmigem HBr in Wasser —0,444 Cal. (Wärmeentwickelung bei der Auflösung von flüssiger Buttersäure in Wasser

+10,900 (Wärmeabsorption bei Verdampfung von Wasser bei 0°) = +12,839 Cal.

Dies ist die Wärmetönung bei der Zersetzung des Butyrylbromürs durch Wasser nach der Gleichung:

$$C_4H_7OBr \text{ (flüssig)} + H_2O \text{ (gasf.)} = C_4H_8O_2 \text{ (flüssig)} + HBr \text{ (gasf.)}$$

2. *Wärmetönung bei der Zersetzung des Isobutyrylbromürs.*

Erste Probe: gefunden 53,18 Br, ber. 52,98 Br; Kalilauge 4,5 : 100.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 50,330 Cal. | 50,531 Cal. | 50,698 Cal. | 50,568 Cal. | 50,211 Cal. |
| $t =$ | 15,54° | 15,57° | 15,16° | 15,71° | 15,76° |

Mittel = 50 468 Cal.,

für 151 Grm. Bromür zersetzt durch Kali.

Zweite Probe: gef. 53,20 Br, ber. 52,98 Br; Kalilauge 5,32 : 100.

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 50,751 Cal. | 50,834 Cal. | 50,594 Cal. |
| $t =$ | 14,95° | 15,44° | 15,54° |

Mittel = 50,733 Cal.

für 151 Grm. Bromür zersetzt durch Kali.

Dritte Probe: gef. 52,59 Br, ber. 52,98 Br; Kalilauge 5,32 ; 100.

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 50,389 Cal. | 50,433 Cal. | 50,369 Cal. |
| $t =$ | 15,43° | 15,62° | 15,68° |

Mittel = 50,397 Cal.

für 151 Grm. Bromür zersetzt durch Kali.

Mittel der drei Versuchsreihen = 50,533 Cal.

für 151 Grm. Isobutyrylbromür zersetzt durch Kali.

50,533 Cal. —14,337 Cal. (Wärmetönung bei der Bildung des isobutters. Kaliums)
—13,500 (Wärmetönung bei der Bildung von Bromkalium) = +22,693 Cal.
entwickelt bei der Zersetzung von Isobutyrylbromür durch Wasser (151 Grm. Bromür).
22,693 Cal. —20 Cal. (Wärme bei der Auflösung von HBr in Wasser)
—0,580 Cal. (Wärmeentwickelung bei d. Auflösung von flüssiger Isobutters. in Wasser)
+10,900 Cal. (Wärmeabsorption bei d. Verdampfung v. Wasser bei 0°) = +13,013 Cal.

Dies ist die Wärmemenge, welche folgender Reaction entspricht:

$$C_4H_7OBr \text{ (flüssig)} + H_2O \text{ (gasf.)} = C_4H_8O_2 \text{ (flüss.)} + HBr \text{ (gasf.)}$$

3. *Wärmetönung bei der Zersetzung von Valerylbromür (aus Gährungsamylalkohol).*

Erste Probe: gef. 48,20 Br, ber. 48,49 Br; Kalilauge 5,32 : 100.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 50,441 Cal. | 50,749 Cal. | 50,259 Cal. | 50,546 Cal. | 50,440 Cal. |
| $t =$ | 15,19° | 15,03° | 15,82° | 15,26° | 15,44° |

Mittel = 50,487 Cal.

für 165 Grm. Bromür zersetzt durch Kali.

Zweite Probe: gef. 48,96 Br, ber. 48,49 Br; Kalilauge 4,75 : 100.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 50,479 Cal. | 50,677 Cal. | 50,576 Cal. | 50,729 Cal. |
| $t =$ | 18,18° | 16,03° | 15,87° | 15,62° |

Mittel = 50.614 Cal.

für 165 Grm. Bromür zersetzt durch Kali

Mittel der zwei Versuchsreihen = 50,551 Cal.

für 165 Grm. Valerylbromür.

50,551 Cal. —14,680 Cal. (Wärmeentw. bei der Bildung des valerians. Kaliums)
—13,500 Cal. (Wärmeentw. bei der Bildung von KBr gelöst) = +22,370 Cal.,
welches die Wärmetönung bei der Zersetzung von 165 Grm. Valerylbromür durch Wasser.

22,370 Cal. —20,000 Cal. (Wärmeentw. bei der Lösung von gasf. HBr in Wasser)
—0,670 Cal. (Wärmeentw. bei d. Auflös. der flüss. Valerians. in Wasser)
+10,9 Cal. (Wärmeabsorption bei d. Verdampfung des Wassers bei 0°) =+12,6 Cal.

Diese Wärmetönung entspricht der Zersetzung des Valerylbromürs nach der Gleichung:

$$C_5H_9OBr \text{ (flüssig)} + H_2O \text{ (gasf.)} = C_5H_{10}O_2 \text{ (flüssig)} + HBr \text{ (gasf.)}$$

4. *Wärmetönung bei der Zersetzung von Valerylbromür (aus natürlicher Valerians.).*

Gef. 48,38 Br, ber. 48,49 Br; Kalilauge 5,33 : 100.

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 50,632 Cal. | 50,540 Cal. | 50,747 Cal. |
| $t =$ | 16,04° | 15,38° | 15,76° |

Mittel = 50,640 Cal.

für 165 Grm. Bromür zersetzt durch Kali.

50,640 Cal. —14,463 Cal. (Wärmetönung bei d. Bildung von valerians. Kalium)
—13,5 Cal. (Wärmetönung bei der Bildung von KBr gelöst) =+22,670 Cal.

welche Zahl der Wärmetönung bei der Zersetzung von 165 Grm. Valerylbromür durch Wasser entspricht.

20,670 Cal. —20 Cal. (Wärmeentw. bei der Auflös. von HBr in Wasser)
—0,990 Cal. (Wärmeentw. bei der Auflös. dieser flüssigen Valerians. in Wasser)
+10,9 Cal. (Wärmeabsorption bei d. Verdampfung von Wasser bei 0°) =+12,580 Cal.

Diese Zahl entspricht der Wärmetönung bei der Zersetzung dieses Valerylbromürs nach der Gleichung:

$$C_5H_9OBr \text{ (flüss.)} + H_2O \text{ (gasf.)} = C_5H_{10}O_2 \text{ (flüss.)} + HBr \text{ (gasf.)}$$

Die Resultate, welche sich aus dieser Untersuchung ergeben, sind folgende:

1. Die Wärmemenge, welche bei der Zersetzung der Fettsäurebromüre durch Wasser nach der Gleichung

$$C_n H_{2n-1} OBr \text{ (flüss.)} + H_2O \text{ (gasf.)} = C_n H_{2n} O_2 \text{ (flüss.)} + HBr \text{ (gasf.)}$$

entwickelt wird, ist für die einzelnen Glieder der Reihe oberhalb des Acetylbromürs nahezu constant. Nach den Versuchen von Berthelot und dem Vf. beträgt die Wärmetönung für das Acetylenbromür +13,8 Cal.; für das Butyrylbromür wurde +12,84 und für das Isobutyryl +13,013 Cal., ferner für das Valerylbromür aus Gährungsalkohol +12,6 Cal. und für das Valerylbromür aus Valeriansäure +12,58 Cal. gefunden. Es scheint allerdings eine geringe Abnahme in der Wärmetönung durch diese Zahlen angezeigt, aber doch weit weniger bemerklich als für die entsprechenden Chlorüre.

2. Die Wärmetönungen sind für die Bromüre geringer als für die entsprechenden Chlorüre; die hierdurch sich ergebenden Differenzen werden übrigens geringer, je mehr man in der homologen Reihe aufsteigt. Um dieses Verhältniss klarer zur Anschauung zu bringen, stellt Vf. nochmals die gegenwärtigen Versuchsresultate mit den früheren tabellarisch zusammen. Es beträgt die Wärmetönung für

| | | | Diff. |
|---|---|---|---|
| Acetylchlorür | 17,500 Cal. | 13,800 Cal. | 3,700 Cal. |
| Butyrylchlorür | 14,750 | 12,840 | 1,910 |
| Isobutyrylchlorür | 13,080 | 13,013 | 0,067 |
| Valerylchlorür (durch Oxydate) | 13,430 | 12,600 | 0,830 |
| „ (aus Valeriana) | 12,660 | 12,580 | 0,080 |

(C. r. **80**, 973.)

# Technische Notizen.

**Ueber die Farbstoffe** von Croissant u. Bretonnière (vgl. C.-Bl. 1874. 794. 797; 1875. 71). (Schluss aus Nr. 21.) — Die Farbstoffe aus Horn, Federn, Haaren etc. sind fast identisch mit denen aus Weizenkleie, nur geben sie weniger intensive Nüancen. Auch die aus thierischen Excrementen sind ihnen sehr ähnlich. Besonders echte Nüancen geben die Farbstoffe aus Sägespänen. Am vortheilhaftesten sind die Späne von Eiche, Buche, Kirschbaumholz, Kastanien etc., nicht empfehlenswerth die von harzigen Hölzern. Die Späne müssen trocken und möglichst fein gesiebt sein. Man kann sie leicht in Humus verwandeln, indem man sie in Haufen aufschichtet und zeitweilig etwas begiesst; sie geben nach der Umwandlung fast gleiche Resultate wie der Humus von alten Bäumen. Aus Sägespänen, die einige Monate lang, um Stickstoff zuzuführen, mit Urin begossen worden sind, lassen sich Farbstoffe erhalten, die sich denen aus Kleie und anderen stickstoffhaltigen Körpern ähnlich verhalten. Der Farbstoff aus Sägespänen ist fast geruchlos und löst sich in Wasser mit schwarzer, etwas bräunlicher Farbe. Die Lösung wird von der Faser gut angezogen und färbt dieselbe grünlich dunkelgrau. Durch Sodalösung werden die gefärbten, durch doppeltchromsaures Kali genommenen Zeuge nicht verändert. Die Nüance ist echt gegen Licht, Luft, Säuren, Alkalien und Seife. Mit Urin behandelte Späne liefern einen Farbstoff von schwefel- und knoblauchartigem Geruch, der mit grünlich schwarzer Farbe löslich ist und die Faser, zu der er grosse Verwandtschaft hat, mehr oder weniger dunkelgrau färbt. Bei genügend starker Erhitzung eines Gemisches von Sägespänen und eines Alkalisulphür kann man, wie gesagt, eine reichliche Schwefelwasserstoffentwickelung hervorbringen. Das dabei erhaltene Product ist sehr leicht löslich, besitzt ein wirklich ausserordentliches Färbvermögen und giebt selbst in den delicatesten Tönen Nüancen von sehr grosser Echtheit. Bei der Aloë tritt, wie schon früher erwähnt, der Schwefel direct in die Verbindung ein, ohne einen der Bestandtheile zu entfernen; die Reaction erfolgt bereits bei 100 bis 120° C. Die mit dem Farbstoffe aus Aloë gefärbten Stoffe zeigen nach dem Passiren durch doppeltchromsaures Kali und kochende Sodalösung eine schöne grau-veilchenblaue Farbe. Beim Herausnehmen des Stoffes aus der Soda hat das Grau einen bläulichen Schein, der an der Luft mehr röthlich wird. Die Succotrin-Aloë ist wegen ihrer Reinheit vorzuziehen. Das weinsaure Natron ergiebt bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens die auffallendsten Resultate. An sich völlig farblos, erlangt es durch Einwirkung des Schwefels ein eigenthümliches Färbvermögen und liefert je nach den Umständen die verschiedensten Nüancen. Das Product ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, das es sehr schön smaragdgrün färbt. Ein damit gefärbter Stoff erscheint nach dem Passiren durch doppeltchromsaures Kali havannabraun und nach Behandeln in kochender Sodalösung, welche dabei grün gefärbt wird, schön blaugrau. Die grüne Farbe, welche die Sodalösung hierbei annimmt, hat, ebenso wie die, welche bei Anwendung von Farbstoffen aus Kleie, Stärke, Mehl, Glycerin erhalten wird, grosse Verwandtschaft zur Faser; sie ertheilt derselben augenblicklich ihre Nüance, die aber beim Trocknen an der Luft in Veilchenfarben übergeht. Setzt man der grünen Lösung allmälig und vorsichtig etwas Säure, z. B. Essigsäure, zu, so nimmt dieselbe eine lebhafte braunrothe Farbe an, die sich ebenfalls gut auf der Faser fixirt und dieselbe dunkelziegelroth färbt. Ein mit Zinnchlorür gebeizter Stoff nimmt in der Lösung eine violette Färbung an, essigsaure Thonerde giebt Granatnüancen.

Fast gleiche Resultate erhält man, wenn man direct eine nach dem angegebenen Verfahren behandelte gewöhnliche Lösung von weinsaurem Natron verwendet. Man erhält so graue, bläuliche oder röthliche Nüancen, je nachdem die Farblösung alkalisch oder sauer ist, im Allgemeinen um so blauere, je alkalischer die Lösung; eine ziemlich neutrale Lösung giebt veilchenfarbene Nüancen. Löst man das weinsaure Natron nach der Behandlung mit Schwefelnatrium in Wasser und setzt dazu eine Säure, z. B. Schwefelsäure, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff und der Farbstoff wird vollständig als veilchenfarbiges Pulver ausgefällt. Filtrirt man die Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag sorgfältig aus und trocknet ihn, so erhält man ein Pulver, das sich ohne Aenderung aufbewahren lässt. Es löst sich in heissen alkalischen Lösungen und giebt schon durch Eintauchen sehr hübsche grüne Farben, deren Nüance man durch Zusatz von Alkalien oder Säuren zu dem Farbbade abändern kann. Dieses Ausfällen durch Säuren lässt sich übrigens, und zum Theil mit Vortheil, auf alle nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Farbstoffe anwenden: man erhält so Producte, die in Alkalien löslich sind und mit denen man direct, schon durch Eintauchen, färben kann, wie mit Anilinfarben. Blauholzextract giebt einen Farbstoff, der in Wasser leicht löslich ist und ein ausserordentlich hohes Färbvermögen besitzt. Er zeichnet sich dadurch aus, dass er sich lange ohne Veränderung in Lösung aufbewahren lässt. Die grauen und schwarzen Nüancen, die er liefert, sind höchst echt, so dass sie sich in dieser Beziehung nur mit dem Anilinschwarz vergleichen lassen. Extracte von Lima- und Cubaholz, Quercitron etc. lassen sich auf gleiche Weise behandeln und geben ebenfalls Farbstoffe, die sich durch Echtheit auszeichnen. (Nach einem Berichte von Croissant und Bretonnière an den Mühlhausener Gewerbverein; D. Ind.-Z. 1875. 104.)

**Gehärtetes Glas.** Der Ingenieur C. Pieper in Dresden hat sich ebenfalls eine Methode zur Darstellung gehärteten Glases patentiren lassen, welche darin besteht, dass der Glasgegenstand in hoch erhitztem Zustande in eine Flüssigkeit eingetaucht wird, die bis zu einer gewissen, von der Zusammensetzung des betr. Glases abhängigen Temperatur erwärmt ist. de la Bastie hat nun kürzlich der Pariser Société d'encour. einige, allerdings in wesentlichen Punkten unvollständige Mittheilungen über seine Erfindung gemacht, aus denen wir Folgendes hervorheben: Nicht alle Flüssigkeiten sind zum Härten des Glases geeignet. Auch von den tauglichen erhöht die eine die Festigkeit des Glases nur auf das Doppelte, eine andere aber auf das Vier- und Zehnfache. Einige bringen die Festigkeit auf ein Maximum, welches F. Siemens in Dresden auf das 50fache der Festigkeit von gewöhnlichem Glas schätzt. Auf den Grad der Festigkeit, welchen das Glas erlangt, haben Einfluss: 1. die Zusammensetzung des Bades, das niemals aus nur einem Stoff besteht, 2. die Verhältnisse dieser einzelnen Bestandtheile und 3. der Wärmegrad. Nicht die wenigsten Untersuchungen hat der letzte Punkt erfordert. Bei einer bestimmten Temperatur zerbricht das Glas, wenn man es härten will, bei einer anderen erlangt es Festigkeit, bei wieder einer anderen das Maximum der Festigkeit. Die nothwendige Zusammensetzung und Temperatur sind aber auch nach der chemischen Zusammensetzung des Glases verschieden und die Differenz der nöthigen Temperaturen kann für zwei Glassorten bis auf 200° C. steigen. Eine der Schwierigkeiten, welche durch die Höhe der nöthigen Temperatur veranlasst war, lag darin, dass die Flüssigkeitsbäder sich entzündeten; es mussten daher Apparate construirt werden, welche die Erreichung einer hohen Temperatur ermöglichten, die Entzündung aber verhinderten. Um weiter das Härten möglichst erfolgreich zu machen, muss das Glas sehr stark erhitzt werden und dehnbar werden, dann aber verliert es, wenn es sich selbst überlassen ist, seine Form, und wenn es in diesem Zustand gehärtet würde, würde es die verzerrten Formen behalten und dadurch würde das Verfahren seinen praktischen Werth ganz verlieren. De la Bastie hat daher besondere Apparate construirt, welche ermöglichen, dass die Glasgegenstände ihre Form behalten, aber doch dehnbar werden können. Die Kosten des Verfahrens sind, wenn die Patentgebühren unberücksichtigt bleiben, so gering, dass die Preise der gehärteten Gläser sich nicht viel höher stellen als die der gewöhnlichen. Beispielsweise können mittels eines Ofens, dessen Herstellung nicht sehr kostspielig ist, der zur Bedienung zwei Arbeiter und einen Handlanger erfordert und für weniger als 12 Mk. an Brennmaterial etc. verbraucht, in 24 Stunden 8000 bis 10000 Uhrgläser gehärtet werden. (D. Ind. Z. 1875. 115.)

**Gerstenhöfer's Rostöfen,** von Bode. Derselbe giebt bei Kiesschliegen Rückstände mit meist nicht unter 4 p. c. Schwefel, während man auf Plattenöfen (Fours Malétra) in Frankreich bis $1^1/_2$ p. c., bei Kunheim auf 3—2 p. c. Schwefel, zu Utikon selbst auf $1^1/_2$—1 p. c. kommt. Gerstenhöfer's Ofen erfordert dagegen weniger Arbeitskraft, also weniger Lohn, und giebt reichere Gase. Die Calculation muss für die Wahl des einen oder anderen Ofens entscheiden, bei sehr schwefelarmem Material sind jedoch Gerstenhöfer'sche Oefen vorzuziehen. Um aber auch schwefelärmere Erze in Plattenöfen zu rösten, werden wie zu Utikon die Gase, nachdem sie von unten nach oben den Ofen durchstrichen haben, von der obersten Platte nochmals unter die tiefste Platte, die am wenigsten Temperatur hat, niedergezogen, wobei sie diese Platte und die darüber streichende Luft erwärmen und dann den Ofen verlassen. Während man früher Erzgraupen zerkleinerte und dann dem Schüttofen übergab, so hat man jetzt Graupenöfen, z. B. von Walter, welche eben so gut arbeiten, keine Zerkleinerung verlangen, weniger Flugstaub geben und zweckmässiger mit Concentrationspfanne versehen werden können. (Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 19. 162; B.- u. Hüttenm.-Z 34. 179.)

**Bleifreie Glasur für gewöhnliche Töpferwaaren,** von Constantin. Dem Apotheker Constantin in Brest, welcher bereits vor einigen Jahren eine unschädliche Töpferglasur durch Auftragen von kieselsaurem Natron und Mennige, mit einem Zusatze gepulverter Kieselerde, erzeugt hat, ist es neuerdings gelungen, eine vollkommen bleifreie Glasur von der Qualität, Dauerhaftigkeit und Unveränderlichkeit des Glases herzustellen. Die Zusammensetzung dieser Glasur ist folgende: 100 Thle. kiesels. Natron von 50°B., 15 Thle. gepulverter Quarz und 15 Thle. Kreide von Meudon, oder die nämlichen Bestandtheile noch mit einem Zusatze von 10 Thln. Borax. Letzteres Element erhöht zwar in etwas die Fabricationskosten der Glasur, trägt aber auf der anderen Seite zur Schmelzbarkeit, sowie zum glänzenden Aussehen und zur Dauerhaftigkeit der Glasur bei. Die erstere Zusammensetzung erfordert ein lebhafteres Feuer, wodurch das Töpfergeschirr mehr dem Aussehen des Steinzeuges nicht nähert. (Pol. J. 216. 93.)

**Ueber das Verhalten des Pergamentpapieres zu den Anilinfarbstoffen,** von R. Böttger. Das sogen. vegetabilische Pergament (Pergamentpapier), dieses interessante, gegenwärtig eine vielfache Verwendung zulassende Fabricat, verhält sich zu den Anilinfarbstoffen ganz so wie die Thierfaser, d. h. kann, gleich der Seide und Wolle, ohne Mitanwendung einer Beize, direct mit diesen Pigmenten verbunden werden, und lässt sich auf diese Weise u. A. ein sehr dauerhaftes, verschieden gefärbtes Material für Buchbinder-, Cartonnage-, Futteral- und Etuiarbeiten herstellen. (Jahresb. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1873/74. 24.)

**Leuchtgas aus Fäcalmasse**, nach dem Verfahren von SINDERMANN. Hierüber hat eine von der Stadtverordnetenversammlung zu Breslau bestellte Commission Folgendes berichtet. 1. Es ist unzweifelhaft, dass SINDERMANN mit seinem Apparate aus frischen Fäcalmassen ein brennbares Gas bereitet. Die zu verarbeitenden Fäcalmassen bestehen sowohl aus dem Urin als aus den festeren Excrementen und werden in dem Sindermann'schen Grundstücke in Tonnen, die unter den Abtrittsitzen stehen, gesammelt. Frische Fäcalien sind vortheilhafter zur Gasbereitung als solche, die schon einen weiteren Fäulnissprocess eingegangen sind. Das Gas brennt heller, mit weisserer Flamme als das aus Kohlen bereitete, wie ein Vergleich mit dem aus den städtischen Gasanstalten bezogenen ergab. — 2. Die Bereitungsweise des Gases schien der Commission nicht umständlicher als die in den gewöhnlichen Gasanstalten angewendete und der letzteren in vielen Beziehungen ähnlich. Die Fäcalien werden in kleinen Quantitäten, in dem aufgestellten Apparate etwa zu je 5 Pfd., alle 15—20 Min. in eine eiserne Retorte gebracht, unter der sich ein Kohlenfeuer befindet. Die Reinigung der Retorte geschieht nur alle 2 Tage und ohne dass dieselbe abgekühlt und der Betrieb unterbrochen zu werden braucht. Das Waschmittel ist zunächst noch Geheimniss SINDERMANN's. — 3. Ausser dem Gase liefert die Sindermann'sche Bereitungsweise noch werthvolle Nebenproducte: a. eine Kohle, die viel phosphorsauren Kalk und andere Salze enthalten und sich als Düngemittel gut eignen dürfte; b. einen schwarzen Theer, der keine Spur von Fäcalgeruch zeigt; c. ein Fett, das SINDERM. zum Anstreichen der Innenfläche der Abfuhrtonnen benutzt; d. Ammoniakwasser in grösserer Quantität, als bei der Kohlengasbereitung im Verhältnisse zum Gewichte des verarbeiteten Materiales. — 4. Ueber die Quantitäten des zu verbrauchenden Heizmateriales, des erzeugten Gases, sowie der Nebenproducte machte S. folgende Angaben: Auf 100 Pfd. Fäcalien werden verbraucht 50 Pfd. Kohlen; sie liefern 130—150 Cubikf. Gas und mit Zusatz von 1 p. c. Eisendrehspänen zu den Fäcalien bis 400 Cubikf. Gas. 100 Pfd. Fäcalien geben $6^2/_3$ Pfd. Kohle, $3^1/_3$ Pfd. Theer, $3^1/_3$ Pfd. Fett. Ueber die Quantität des Ammoniakwassers wusste S. eine bestimmte Angabe nicht zu machen; doch soll sie relativ sehr bedeutend sein. Mit einer fünfflüssigen Eisenretorte glaubt S. täglich 300 Pfd. Fäcalien verarbeiten und 450 Cubikf. Gas, unter Zusatz von Eisendrehspänen bis 1300 Cubikf. Gas, liefern zu können. — 5. Die Commission ist der Ansicht, dass die Erfindung S's. jedenfalls Beachtung verdient. Inwieweit dieselbe jedoch für die Breslauer Commune behufs Fortschaffung der Excremente verwerthbar sein könnte, darüber würden noch weitere Erwägungen und namentlich genau beobachtende Versuche in grösserem Maassstabe anzustellen sein. Besondere Beachtung verdient aber der Umstand, dass S.'s Methode zur Voraussetzung die Abfuhr der Excremente, Tonnensystem, hat. (D. Ind.-Ztg. 1875. 157.)

**Ein Recept zu künstlicher Butter.** Nach dem zu Strassburg seit einiger Zeit erscheinendem „Journal de Pharmacie d'Alsace-Lorraine" erhält man ein Buttersubstitut in folgender Weise: 3 Kilo Rinderfett werden in kleine Stücke geschnitten, mit kaltem Wasser gewaschen und bei gelinder Wärme mit $^1/_2$ Lit. Milch und ebenso viel Wasser geschmolzen und unter Umrühren so lange erwärmt, bis alles Wasser verdampft ist. Nun soll man das flüssige Fett durch Leinwand giessen. Die erkaltete Fettmasse soll die Consistenz der gewöhnlichen ausgelassenen Butter haben und sich der Preis per Kilo in Strassburg zu 1,20 Mark stellen, während frische Butter an derselben Stelle 2,10 Mk., geschmolzene Butter 2,40 Mk. zu stehen kommt. Da es keinem Zweifel unterliegt, bemerkt HAGER, dass man nach vorstehender Vorschrift bereitetes Rinderfett als Butter auf den Markt bringen wird, u. die Ehrlichkeit, welche dieses Fabricat offen mit Talgbutter oder Rinderfettbutter bezeichnet, eine seltene bleiben dürfte, so wird hoffentlich die Polizei das Ihrige thun, zumal nach der vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 286) gegebenen Anweisung das Vorkommen von Talg in der Butter sich leicht mit einiger Sicherheit constatiren lässt. (Pharm. Centralh. 16. 86.)

**Oelcämentfarbe als wasserdichter und conservirender Anstrich für Steinpappe-Dachungen**; von L. A. MACK. Die Anwendung der Steindachpappe zur Eindeckung von Dachungen hat bisher nicht die Ausdehnung gefunden, auf welche man bei der Einführung derselben gehofft hatte, und manche mit diesem Material ausgeführte Bedachung musste nach Verlauf einiger Jahre wieder entfernt werden, weil sie nicht wasserdicht war und auch von den Herstellern nicht mehr in einen befriedigenden Zustand versetzt werden konnte. Die von solchen Dächern abgenommenen Steinpappe-Tafeln sind trocken, rissig, brüchig, ohne alle Elasticität, und das Steinkohlentheeröl ist sowohl aus dem Ueberzuge, als auch aus der Steinpappe selbst vollständig verflüchtigt, diese überhaupt total verdorben. Die Ursache dieses Verderbens ist auf die seitherige mangelhafte Art des Ueberstriches der Steinpappe-Eindeckungen (Theer mit Sand, Kalk und Cementmischungen) zurückzuführen, welcher Ueberzug nicht im Stande ist, die Verflüchtigung des Steinkohlentheeröles zu verhindern. Die Erfahrung lehrt aber, dass Steindachpappen sich nur so lange in gutem Zustande befinden, als die Masse selbst noch theerölhaltig ist. MACK hat nun eine „Oelcämentfarbe" erfunden und sich am 22. Juli 1873 in Bayern patentiren lassen, welche seiner Angabe nach geeignet ist, der Steindachpappe-Eindeckung die grösste Dauer zu geben. Mit derselben wird die gleichmässig aufgespannte Steindachpappe, wenn immer thunlich, sofort nach dem Eindecken und bei trockener Witterung, wo möglich an einem sonnigen Tage, in gewöhnlicher Weise angestrichen. Dabei muss namentlich darauf geachtet werden, dass an denjenigen Stellen, wo die Dachpappen auf einander gelegt und angenagelt sind, die Farbe gut in die Falze eindringt.

Es empfiehlt sich in dieser Hinsicht, die Tafeln schon beim Legen, so breit sie aufeinander zu liegen kommen, mit unverdünnter Oelcämentfarbe zu bestreichen. In der Regel werden mit der vorher etwas verdünnten Farbe zwei Anstriche gemacht. Der noch nasse erste Anstrich wird während der Arbeit des Anstreichens mit feinem, trockenen Sande mittels eines Siebes gleichmässig überstreut. Der zweite Anstrich, vor dessen Ausführung der nicht gebundene Sand durch einen Kehrwisch entfernt worden sein muss, wird am besten ca. acht Tage nach dem ersten gemacht; dieser Anstrich braucht nicht sandirt zu werden. Er hat hauptsächlich den Zweck, sich mit dem ersten Anstrich zu einer steinharten, unlöslichen Masse, welche das Verdunsten des Theeröls verhindert und die Steindachpappe geschmeidig erhält, zu verbinden, und dem Dache zugleich ein hübsches Aussehen zu geben. Zum zweimaligen Anstrich von 100□Mtr. Dachfläche sind ca. 19 Kil. Oelcämentfarbe und 6 Kil. Leinölfirniss oder Leinöl zum Verdünnen erforderlich.

Die Oelcämentfarbe besteht aus 2 Gewthln. geschlämmtem Graphit, 2 Gewthln. Eisenmennige, 16 Gewthln. feinst präparirtem Cäment, 16 Gewthln. schwefelsaurem Baryt, 4 Gewthln. Bleioxyd, 2 Gewthln. alkoholisirter Silberglätte, auf Maschinen abgerieben, in einem Oelfirniss, welcher folgendermassen bereitet wird: 100 Gewthle. gutes Leinöl werden mit 5 p. c. Braunstein acht Stunden lang in einem kupfernen Kessel gekocht, hierauf 10 Gewthle. Schwefelblüthe und 20 Gewthle. französisches Harz darin aufgelöst, und das Ganze vor dem Erkalten filtrirt. (Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl.; Pol. C.-Bl. 29. 511.)

**Hyalographie und ihre Verwendung in der Photographie,** von Jos. Leipold. Die Kunst Glas zu ätzen ist wohl nicht mehr neu, schon Boettger in Frankfurt a. M. und Bromeis haben sich mit solchen Arbeiten viel beschäftigt, und da sie denselben die Bestimmung unterlegten, die in Glas geätzten Zeichnungen durch den Druck zu vervielfältigen, so nannten die beiden Experimentatoren diesen Zweig der Technik Hyalographie. — Nur wenige Nachahmer oder Fortbildner für diese neue Kunst haben sich aus dem Kreise deutscher Künstler zu jener Zeit gefunden, was wohl nicht überraschen darf, da die graphischen Künste damals noch lange nicht so weit ausgebildet waren wie in unseren Tagen, in welchen sie zu den wesentlichsten Bedingungen des täglichen Verkehres gehören.

Boettger und Bromeis erkannten die vollkommene Gleichmässigkeit der Glasmasse und die dadurch bedingten grösseren Vortheile vor der Kupfer- und Stahlätzung. Sie radirten auf einer polirten, mit Kupferätzgrund überzogenen Glasplatte eine zum späteren Drucke bestimmte und geeignete Zeichnung, versahen dann diese mit einem Wachsrande und gossen für den Zweck der Aetzung Flusssäure darauf, welche sie so lange auf das geeignete Bild einwirken liessen, bis die Striche hinreichend tief und hiermit druckbar waren.

In der Staatsdruckerei in Wien, in Dondorf's Etablissement und in der Naumann'schen Druckerei in Frankfurt wurden mittels dieser Operation schon vor 30 Jahren Zeichnungen, ausgeführt durch die Hand oder Guillochirmaschine, zum Zwecke des Druckes, in Glas geätzt. Man fand indess grosse Schwierigkeiten beim Drucke solcher Platten, indem das zerbrechliche Glas nicht ohne Gefahr des Zerspringens durch die Cylinder der Presse geführt werden kann. Doch hat man durch eine einfache Vorrichtung beim Drucken solchen Gefahren vorgebeugt. Freilich blieb noch immer zum Schutze der Platten der Weg offen, diese durch Galvanoplastik zu reproduciren, doch ging dabei das eigenthümliche Aussehen der Glasgravüre, welche die gedruckten Proben aufzuweisen hatten, und welcher man schon zu jener Zeit die Aufmerksamkeit zuwandte, gänzlich verloren, und dies mag wohl auch eine der verschiedenen Ursachen gewesen sein, warum man die Hyalographie nicht weiter ausbildete.

Soweit hiervon hinsichtlich der Vergangenheit; in der Gegenwart jedoch sehen wir für die Hyalographie, in Verbindung mit der Photographie, auch ein grösseres Feld der Anwendung.

Nicht unbekannt ist es, dass in Frankreich und vielleicht auch anderswo, schon seit einigen Jahren Glasplatten für Luxusgegenstände durch Photographie und Aetzung erzeugt werden. Wenn auch gerade diese Aetzungen für den Druckprocess nicht geeignet sind — und dies hatte man auch dabei nicht im Sinne — so wurde es doch dadurch klar, dass die photographisch negative Glasplatte, wenn sie einer entsprechenden Behandlung beim Aetzen unterzogen wird, auch dann ohne Hinderniss zum Drucke verwendet werden kann. Von einer französischen Fabrik liegen 6 grosse Glasplatten vor, welche zur Verzierung eines Fensters bestimmt sind und auf welchen durch Photographie die Landschaften, wie es scheint nach der Natur, erzeugt u. dann eingeätzt wurden.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 24. **Chemisches** 16. Juni 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Beiträge der Metallurgie des Kupfers, von W. Hampe. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**O. Hesse,** Einige Bemerkungen über $(\alpha)$, das *Symbol für die sogen. Rotationskraft der Substanzen.* Unlängst hat de Montgolfier (Bull. Soc. Chim. Par. **22.** 487) nachgewiesen, dass der Werth $(\alpha)$ für das Drehungsvermögen bei einigen Substanzen sehr verschieden ausfalle, je nachdem man die Ablenkung mittels der Uebergangsfarbe (teinte sensible) oder mit dem Lichtstrahle *D* ausführe. Er bestätigt so unbekannter Weise die Beobachtung, welche L. Weiss (Chem. C.-Bl. 1874. 395) früher an Zuckerlösungen machte. Nach Weiss verhalten sich nämlich die Drehungswinkel für gelbes Natriumlicht zu denen für die Uebergangsfarbe nicht wie 1 : 1, wie sonst angenommen wurde, sondern wie 1 : 1,049. De M. sagt ferner, dass dieses verschiedene Verhalten beider Lichtarten vielen Autoren völlig unbekannt gewesen sei, welche unter diesen Umständen Isomerien fanden, die nicht existiren, oder die Differenz der Art der Darstellung oder wohl gar der Unreinheit der Substanzen beimassen. Es sei dies auch ganz besonders die Ursache der Differenzen, welche sich früher dem Vf. bei der Bestimmung von $(\alpha)$ bei Alkaloiden ergeben hätten. Dieser Ausspruch ist offenbar zu allgemein gehalten; zudem scheint de M. nicht zu wissen, in welcher Weise früher $(\alpha)$ ermittelt wurde, und dass darin die grössere Fehlerquelle zu suchen ist Biot ermittelte nämlich ursprünglich die Ablenkung bei Zuckerlösungen für rothes Licht, das er erhielt, indem er gewöhnliches Lampenlicht durch eine mit Kupferoxydul roth gefärbte Glasplatte leitete. Da er ferner fand, dass die fraglichen Bestimmungen mit der Uebergangsfarbe unter Umständen viel bequemer auszuführen seien, so ermittelte er auch das Dispersionsverhältniss beider Farbentöne, um so die Umrechnung der Werthe von der einen Farbe in die andere zu ermöglichen. Obwohl Biot dieses Verhältniss für die wenigen Fälle, die beobachtet wurden, nicht ganz constant fand, so wurde doch später angenommen, dass constant $\frac{r}{j} = \frac{23}{30}$ sei. Als dann die betr. Bestimmungen in der Regel mit der Uebergangsfarbe gemacht wurden, beschränkte man sich darauf, die Werthe für das Symbol $(\alpha)_r$, für welches man in Frankreich eine besondere Vorliebe hatte, aus denen durch Multiplication mit $\frac{23}{30}$ abzuleiten, welche für die Uebergangsfarbe erhalten wurden. Nur ausnahmsweise wurde rothes Licht angewendet, das in bekannter Weise erhalten wurde. Nach W. wirken jedoch roth gefärbte Gläser nicht gleich stark, daher ist $(\alpha)_r$ nicht gleichwerthig. Da auch jenes Verhältniss der Drehungswinkel für rothes Licht und der Uebergangsfarbe als constant nicht besteht, so folgt daraus, dass $(\alpha)_r$ in den meisten Fällen ganz unzuverlässig ist. Dasselbe gilt auch für $(\alpha)j$, wenn dasselbe aus der Bestimmung mit rothem Lichte abgeleitet wurde.

Ausser der Dispersion des Lichtes kommen aber noch weitere Factoren in Betracht, wodurch die Ablenkung des polarisirten Lichtes durch eine Lösung bestimmt wird. Vf. verweist deshalb auf seine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand.

Von Hesse's früheren Bestimmungen hat de M. die vom Conchinin und Cinchonidin ausgewählt, um daran zu zeigen, dass hier im Vergleiche mit den bezüglichen Bestimmungen Pasteur's ein ähnliches Dispersionsverhältniss stattfinde wie beim Campher. Da aber Pasteur für Conchinin $(\alpha)j = +250{,}75°$ fand und nicht 327°, wie Hesse irrthümlich angab, so würde dadurch jenes Verhältniss eine wesentliche Abänderung erfordern. Vf. enthält sich jedoch, dasselbe abzuändern, weil hierbei noch anderen Factoren Rechnung zu tragen ist. Ueberdies ist zweifelhaft, ob Pasteur wirklich reines Cinchonidin und Conchinin zur Anwendung brachte, da derselbe nicht angiebt, wie er seine beiden Alkaloïde gewonnen hat. Dies lässt sich erst dann beurtheilen, wenn die Ablenkung beider Alkaloïde nochmals für die Uebergangsfarbe bestimmt worden ist.

In seiner Mittheilung über das Verhalten einiger Lösungen zu polarisirtem Lichte hat Vf. durchgehends das Symbol $(\alpha)j$ für das Drehungsvermögen der betreffenden Substanzen gebraucht. Er glaubte mit diesem Symbol deshalb keine Abänderung vornehmen zu sollen, weil er der Ansicht war und noch ist, dass früher oder später alle die mit der Uebergangsfarbe oder mit rothem Lichte erzielten Werthe von $(\alpha)$ einer Revision unterzogen werden müssten. Da aber der Gebrauch von $(\alpha)j$ leicht zu Confusionen Veranlassung geben kann, wie besonders aus der Mittheilung de M.'s hervorgeht, so empfiehlt es sich, im Sinne Rimsky's (Bull. Soc. Chim. Par. **22**. 492) eine Unterscheidung an diesen Symbolen anzubringen, um damit anzudeuten, mit welcher Lichtart die Bestimmung ausgeführt wurde. Unter diesen Verhältnissen erklärt sich Vf. für den Gebrauch von $(\alpha)D$ für die sogen. Rotationskraft der Substanzen, wenn dieselbe mit dem Natriumlichte gemessen wird. Dieses Symbol wird in gleicher Weise schon seit mehreren Jahren in Deutschland zur Anwendung gebracht.

Ausser den angeführten Uebelständen begegnet man auf diesem Gebiete nicht selten noch einem anderen Missstande, nämlich dem, dass $(\alpha)$ nicht auf gleiche Längen berechnet wird. Nach dem Vf. genügt in allen Fällen die von Biot vorgeschlagene Länge von 0,1 Mtr. Zwar werden damit bisweilen sehr geringe Werthe für $(\alpha)$ erhalten; aber das wird wohl der Sache nichts schaden, wenn nur die Beobachtungen genau gemacht wurden. Denn durch Umrechnung von $(\alpha)$ von 0,1 Mtr. auf 0,2 Mtr. oder 0,5 oder 1 Mtr. können die Resultate nicht genauer gemacht werden als sie sind. Oft werden Differenzen von $(\alpha)$ dadurch hervorgerufen, dass die Winkeldrehung nicht mit dem gleichen Maasse gemessen wurde. Vf. erinnert in dieser Beziehung an die gewöhnliche Gradtheilung, an die Grade nach Soleil, an die Zuckergrade. Ferner gehen Einige bei der Berechnung des Werthes $(\alpha)$ von der relativen Gewichtsmenge des Lösungsmittels, Andere von der Menge der aufgelösten sogen. activen Substanz aus, wodurch natürlich ebenfalls Differenzen von $(\alpha)$ entstehen müssen.

Hin und wieder treten bei der Beobachtung der Drehung Erscheinungen eigener Art auf, welche die Beobachtung erschweren, indem nämlich von dem polarisirten Lichtstrahl durch die Lösung ein zweiter Lichtstrahl abgelenkt wird, so dass zwei Bilder entstehen, die bei der Drehung des Analysators alterniren. Namentlich zeigen diese Eigenschaft solche Substanzen, welche ein grosses Drehungsvermögen besitzen, wie z. B. Conchinin, Cinchonin und Salze beider Basen, Chininsalze, Narkotin, Thebaïn u. viele andere Substanzen. Cinchonidin zeigt dagegen diese Eigenschaft weniger ausgeprägt. Auch Substanzen mit geringem Drehungsvermögen besitzen nicht selten diese Eigenschaft. Von letzteren zeigt namentlich der gemeine Campher diese Erscheinung in ausgezeichneter Weise; an dieser Substanz wurde sie auch von Flückiger zuerst beobachtet. In welcher Art man dieser Erscheinung behufs der Bestimmung von $(\alpha)$ zu begegnen hat, hat Vf. früher schon angegeben. (Ann. Chem. **176**. 315.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Stolba**, Zur Darstellung des *Kieselfluorammoniums*. Will man von der rohen Kieselflusssäure ausgehend, diese interessante Verbindung darstellen, so empfiehlt sich auf Grundlage zahlreicher Versuche folgende Methode ganz besonders. Man digerirt die zu verwendende Kieselflusssäure bei gelinder Wärme mit Schmiedeeisen und zwar vortheilhaft mit den Abschnitzeln der Eisensiebe der Siebmacher. Diese bieten nämlich der Säure eine grosse Oberfläche dar bei einer guten Qualität des Eisens. Da die gewöhnliche Kieselflusssäure fast stets Arsen enthält, und weil auch das mit Eisen erhaltene Wasserstoffgas sehr unangenehm riecht, nimmt man die Operation, dies berücksichtigend, an einem hierzu geeigneten Orte vor. Man verdampft langsam, bis eine Probe der heissen Flüssigkeit beim Erkalten Krystalle anzusetzen beginnt. Alsdann wird die heisse Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat annähernd gewogen und eine siedend gesättigte Lösung von $^1/_5$ seines Gewichtes sublimirten Salmiaks hinzugefügt. Man lässt unter zeitweiligem Umrühren erkalten (im Sommer passend mittels Eis oder einer Kältemischung), und bringt die ausgeschiedenen Krystalle auf eine passende Vorrichtung, welche das Absaugen der Mutterlauge zulässt. Man spült mit kleinen Quantitäten kalten Wassers nach, saugt wiederum ab etc., bis das Salz ungefärbt erscheint. Alsdann krystallisirt man es aus der eben genügenden Quantität siedend heissen Wassers ab und erhält im Krystallanschusse nach dem Abspülen, Absaugen

und Trocknen ein Salz von grosser Reinheit. Die eingedampften Mutterlaugen liefern noch etwas Salz, welches in gleicher Art gereinigt werden kann. Man kann die Mutterlaugen auch durch Fällung mit Kalium- oder Natrium-Salzen auf die entsprechenden sehr schwer löslichen Kieselfluor-Verbindungen aufarbeiten. Wie man sieht, beruht die beschriebene vortheilhafte Methode auf der Umsetzung des gebildeten Kieselfluoreisens durch Salmiak einerseits, und ferner darauf, dass das Kieselfluorammonium zu seiner Auflösung 1,8 Thle. heissen und 5,4 Thle. kalten Wassers bedarf, während ein Theil krystallisirtes Kieselfluoreisen 0,8 Thle. kalten Wassers zur Lösung erfordert. (Böhm. Ges. der Wiss. 1875; vom Vf. mitgetheilt.)

**P. T. Cleve,** Ueber einige *Verbindungen des Cyanquecksilbers mit den Sulphocyanaten*: Kaliumsalz, $HgCy_2 + KCyS$, weisse glänzende Nadeln, an der Luft unveränderlich, sehr leicht löslich in warmem Wasser; Ammoniumsalz, $HgCy_2 + NH_4CyS$, dem vorigen durchaus ähnlich; Natriumsalz, $HgCy_2 + NaCyS + 2H_2O$, farblose Nadeln, welche an der Luft ihr Krystallwasser verlieren und weiss werden; Bariumsalz, $2HgCy_2 + Ba(CyS)_2 + 4H_2O$, perlmutterglänzende, vier- oder sechsseitige Tafeln, löslich in warmem Wasser, unveränderlich an der Luft; Strontiumsalz, $2HgCy_2 + Sr(CyS)_2 + 4H_2O$, dünne perlmutterglänzende Tafeln, welche an der Luft $2H_2O$ verlieren; Calciumsalz, $2HgCy_2 + Ca(CyS)_2 + 8H_2O$, grosse tafelförmige Krystalle, deren Form von Topsoe bestimmt wurde, leichter löslich als die beiden vorhergehenden, verliert über Schwefelsäure $5H_2O$ und die übrigen $3H_2O$ bei 130—140°; Magnesiumsalz, $2HgCy_2 + Mg(CyS)_2 + 4H_2O$, rundliche Anhäufungen aus an der Luft unveränderlichen Nadeln bestehend; Zinksalz, $2HgCy_2 + Zn(CyS)_2 + 4H_2O$, kleine, wenig lösliche, an der Luft unveränderliche Prismen; Zinkammoniumsalz, $2HgCy_2 + Zn(CyS)_2 + 3NH_3$, glänzende Nadeln, welche ihr Ammoniak weder an der Luft noch bei 100° abgeben. Durch Wasser werden sie zersetzt und geben einen weissen Niederschlag; Cadmiumsalz, $2HgCy_2 + Cd(CyS)_2 + 4H_2O$, kleine Krystalle, löslich in Wasser, unveränderlich an der Luft; Mangansalz, $2HgCy_2 + Mn(CyS)_2 + 4H_2O$, kleine, wenig lösliche Nadeln; Eisensalz, $2HgCy_2 + Fe(CyS)_2 + 4H_2O$, ein aus kleinen hexagonalen Tafeln bestehender grünlicher Niederschlag, unveränderlich an der Luft; Kobaltsalz, $2HgCy_2 + Co(CyS)_2 + 4H_2O$, gelber, in kaltem Wasser wenig, in warmem Wasser leicht löslicher Niederschlag, aus wässeriger Lösung in dünnen Nadeln krystallisirend; verliert bei 110° sein Wasser u. wird blau, scheint auch mit $8H_2O$ krystallisiren zu können; Nickelsalz, $2HgCy_2 + Ni(CyS)_2 + nH_2O$, amorpher, wenig löslicher grüner Niederschlag; Kupferammoniumsalz, $2HgCy_2 + Cu(2NH_3CyS)_2$, eine Lösung von Kupferrhodanür in Ammoniak, welche sich an der Luft oxydirt hat, giebt mit einer Lösung von Quecksilbercyanid einen reichlichen Niederschlag von dunkelblauen glänzenden Tafeln; dieses Salz verändert sich an der Luft nicht und entwickelt bei 100° kein Ammoniak, es zersetzt sich in reinem Wasser, löst sich aber in Ammoniak unzersetzt auf; Bleisalz, $HgCy_2 + Pb(CyS)_2$. Das Kalisalz giebt mit essigs. Blei einen weissen Niederschlag, welcher aus biegsamen Nadeln besteht; dieselben zersetzen sich in Wasser. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23**. 71.)

**R. Schneider,** Ueber *neue Schwefelsalze*. Schluss: Natriumthalliumsulphür- u. Thalliumsulphid und Siebensechstel-Schwefelthallium. *Krystallisirtes Schwefelblei.* Solches erhält man, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Thl. trocknem (durch Schwefelwasserstoff gefälltem) Schwefelblei, 6 Thle. reiner trockner Pottasche und 6 Thle. Schwefel in einem etwas geräumigen bedeckten Porcellantiegel über der Gebläselampe so lange schmilzt, bis die Masse bei heller Rothgluth in gleichmässigen Fluss gekommen ist. Die erkaltete Schmelze wird darauf bis zur Erschöpfung mit Wasser behandelt, wobei das Schwefelblei als ein bläulichgraues, vollkommen gleichmässiges Krystallpulver ungelöst hinterbleibt. Die Analyse ergab die Formel PbS. — Zum Schlusse dieser langen Untersuchungsreihe stellt Vf. sämmtliche von ihm dargestellten Salze in übersichtlicher Anordnung zusammen. Lässt man dabei als Eintheilungsprincip die analoge Zusammensetzung gelten, so können folgende 6 Gruppen unterschieden werden.

| Erste Gruppe. | Vierte Gruppe. | Sechste Gruppe. |
|---|---|---|
| $Na_2S$, $PdS_2$ | $K_2S$, $Fe_2S_3$ | $K_2S$, $Cu_2S$, $Cu_2S$, $Cu_2S$ \| $Cu_2S_3$ |
| | $Ag_2S$, $Fe_2S_3$ | $Na_2S$, $Na_2S$, $Cu_2S$, $Cu_2S$ \| $Cu_2S_3$ |
| | $K_2S$, $Tl_2S_3$ | $K_2S$, PtS, PtS, PtS \| $SnS_2$ |
| Zweite Gruppe. | $K_2S$, $In_2S_3$ | $Na_2S$, PtS, PtS, PtS \| $SnS_2$ |
| $K_2S$, 2HgS | $Na_2S$, $In_2S_3$ | $K_2S$, PtS, PtS, PtS \| $PtS_2$ |
| $Na_2S$, 2MnS | $K_2S$, $Bi_2S_3$ | $Na_2S$, PtS, PtS, PtS \| $PtS_2$ |
| | $Na_2S$, $Bi_2S_3$ | $Na_2S$, $Na_2S$, PtS, PtS \| $PtS_2$ |
| | | $Ag_2S$, $Ag_2S$, PtS, PtS \| $PtS_2$ |
| Dritte Gruppe. | Fünfte Gruppe | $Tl_2S$, $Tl_2S$, PtS, PtS \| $PtS_2$ |
| $K_2S$, 3ZnS | $Na_2S$, $Fe_2S$ \| $FeS_2$ | CuS, CuS, PtS, PtS \| $PtS_2$ |
| $Na_2S$, 3ZnS | $K_2S$, $Ni_2S$ \| $NiS_2$ | PbS, PbS, PtS, PtS \| $PtS_2$ |
| $Na_2S$, 3CdS | $K_2S$, $Pd_2S$ \| $PdS_2$ | PtS, PtS. PtS, PtS \| $SnS_2$ |
| | $Ag_2S$ $Pd_2S$ \| $PdS_2$ | PtS, PtS, PtS, PtS \| $PtS_2$ |

Es ergiebt sich aus den Untersuchungen als wesentliches Resultat, dass die meisten schweren Metallsulphurete — und zwar nicht nur solche, welche, wie Zweifach-Schwefelzinn, Zweifach-Schwefelplatin und Zweifach-Schwefelpalladium, den Charakter wahrer Sulphosäuren an sich tragen, sondern auch viele von denen, die man als positive Schwefelmetalle oder als Sulphobasen anzusprechen gewohnt ist — sich in einem schmelzenden Gemenge von Pottasche (oder Soda) und Schwefel in der Rothglühhitze in erheblicher Menge auflösen u. entweder als solche (der seltnere Fall), oder verbunden mit dem Alkalisulphurete unter der Form von Schwefelsalzen (der bei Weitem häufigere Fall) aus der erkaltenden Schmelze herauskrystallisiren. Hieraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, den Begriff *Sulphosalz* etwas anders und zwar weiter zu fassen, als bisher gewöhnlich geschehen ist. Anstatt die Sulphosalze Verbindungen von Sulphobasen und Sulphosäuren zu nennen, wird man sie richtiger und treffender bezeichnen können als „Verbindungen zweier (oder mehrerer) Sulphurete, deren Radicale nicht die gleiche Werthigkeit besitzen." Dagegen wird man Verbindungen zweier Sulphurete, deren Radicale hinsichtlich ihrer Werthigkeit keine Differenz zeigen, passend als *Doppelsulphurete* bezeichnen, z. B. Marmatit = $Fe_2S_3 3ZnS$, oder Eisennickelkies = $2FeS, NiS$ etc. Auch für die Verbindungen zweier Schwefelungsstufen eines u. desselben Metalles möchte sich die Bezeichnung Doppelsulphurete empfehlen, um so mehr, als diese Verbindungen schon in ihrem äusseren Habitus weit mehr den Charakter von Schwefelmetallen als von Schwefelsalzen an sich tragen. (Pogg. Ann. **153**. 588.)

## 4. Organische Chemie.

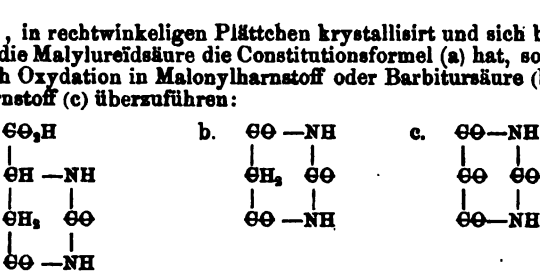
**R. Engel**, Ueber die *Substitution von Quecksilber für Wasserstoff im Kreatin*. Vf. kommt nochmals auf die bereits früher (C.-Bl. 1874. 458) erwähnte Verbindung des Kreatins mit dem Quecksilber zurück und zeigt, dass dieselbe beständig ist, wenn man sie bei niedriger Temperatur bereitet. Eine Lösung von Kreatin wurde mit einem geringen Ueberschusse von Kali versetzt, auf 0° abgekühlt, dann eine ebenfalls auf 0° abgekühlte Lösung von Quecksilberchlorid hinzugesetzt. Es entstand ein weisser Niederschlag. Man fuhr mit dem Zusatze des Quecksilberchlorides so lange fort, bis das zuerst entstehende Quecksilberoxyd nur langsam wieder verschwand. Hierauf liess man absetzen, decantirte die überstehende Flüssigkeit und überzeugte sich, durch Zusatz von etwas Quecksilberchlorid, dass sie noch Kreatin in Lösung enthielt. Der Niederschlag wurde dann auf einem Filter gesammelt, gewaschen, im Vacuum und zuletzt in einem Luftstrome bei 80—90° getrocknet. Die so erhaltene Substanz ist weiss und sehr leicht löslich in verdünnter Chlorwasserstoffs. Durch Neutralisiren der salzsauren Lösung scheidet sie sich wieder ab. In verdünnter Essigsäure löst sie sich weniger leicht. Die Analyse ergab im Mittel von drei Bestimmungen 70,25 Hg. Die für eine Verbindung von Quecksilber mit Kreatin möglichen Formeln sind: $(C_4N_3H_8O_2)_2Hg$; $(C_4N_3H_8O_2)_2Hg + HgO$ und $(C_4N_3H_8O_2)_2Hg + 2HgO$. Diese verlangen resp. 50,43, 68,64 und 88,11 p. c. Hg. Die analytischen Resultate stimmen sonach mit keiner dieser Formeln genau. Wenn man aber den Quecksilbergehalt einer Verbindung $C_4N_3H_7O_2Hg$ berechnet, so erhält man 70,50 p. c., eine Zahl, welche den analytischen Resultaten hinreichend nahe kommt. Dies würde eine Verbindung sein, in welcher 2 At. H des Kreatins durch 1 At. Quecksilber ersetzt sind. (C. r. **80**. 885.)

**E. Grimaux**, Untersuchungen über *Harnsäurederivate*. Die Asparaginsäure ist eine Amidosäure (Amidobernsteinsäure), und es ist deshalb wahrscheinlich, dass sie sich mit Harnstoff unter Austritt von Ammoniak verbindet, ähnlich wie Aethylglykol etc., und dass man dadurch eine Malylureïdsäure, $C_5H_6N_2O_4$, erhält, welche durch directe oder indirecte Oxydation sich in Alloxan, $C_4H_2N_2O_4$, oder in einen Körper derselben Gruppe, z. B. Malonylharnstoff oder Brommalonylharnstoff etc. umwandeln könnte. Von diesen Erwägungen ausgehend, hat Vf. Harnstoff nicht auf Asparaginsäure, sondern auf deren Amid, Asparagin einwirken lassen. Als er 1 Thl. von ersterem und 2 Thle. von letzterem 6—8 Stdn. lang auf 125° erhitzte, entstand *Malylureïdsäureamid* nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_8N_2O_3}_{\text{Asparagin}} + \underbrace{CH_4N_2O}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_5H_9N_3O_3}_{\text{Malylureïdsäureamid.}} + H_2O + NH_3$$

Dieses Amid, mit Chlorwasserstoff erhitzt, spaltet sich in Ammoniaksalz und Malylureïdsäure, $C_5H_6N_2O_4$, welche sich bei der Abkühlung der Flüssigkeit ausscheidet. Die *Malylureïdsäure* bildet weisse glänzende zugespitzte Prismen, fast unlöslich in Alkohol, löslich in 4 Thln. siedenden Wassers, bei 215—220° unter Zersetzung schmelzend. Ihre Lösung röthet Lackmus; alle ihre Salze, mit Ausnahme des Silbersalzes, sind löslich. Das Bariumsalz, $(C_5H_6N_2O_4)_2Ba.H_2O$, durch Einwirkung der Säure auf kohlens. Barium und Abdampfen der Lösung im Vacuum erhalten, bildet ein weisses amorphes Pulver. Mit gewöhnlicher Salpetersäure gekocht, wird die Säure nur schwach angegriffen; durch Einwirkung rauchender Salpetersäure aber verwandelt sie sich in ein Nitroproduct, welches mit

Alkalien gelb wird, in rechtwinkeligen Plättchen krystallisirt und sich bei 180° mit Explosion zersetzt. Da die Malylureïdsäure die Constitutionsformel (a) hat, so liegt die Möglichkeit vor, sie durch Oxydation in Malonylharnstoff oder Barbitursäure (b) oder in Alloxan oder Mesoxallylharnstoff (c) überzuführen:



Vf. hoffte, durch Einwirkung von Salpetersäure das Nitroderivat des Malonylharnstoffes (Dilitursäure) zu erhalten; aber das so gewonnene Nitroproduct, dessen bereits oben gedacht ist, unterscheidet sich durchaus von der Dilitursäure. Er versuchte daher die Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser. Unter diesen Bedingungen tritt eine verwickelte Reaction ein: es entstehen verschiedene Körper, von denen einige in Verbindungen der Eisengruppe übergeführt werden können. Als Vf. 3 Thle. Brom mit 1 Thl. Malylureïdsäure und 5 Thln. Wasser auf 100° erhitzte, war das Brom nach 20 Stdn. vollständig verschwunden. Die Röhren waren mit den Krystallen eines Körpers A erfüllt, welchen man mit Hülfe der Filterpumpe trennte. Die im Wasserbade abgedampfte Lösung entwickelte Bromwasserstoffsäure und hinterliess einen Rückstand, welchen man mit einigen C.-C. kalten Wassers wusch. Diese Lösung B wurde aufbewahrt. Der nicht gelöste Antheil, der zuvor durch die Wirkung der noch vorhandenen Bromwasserstoffsäure ebenfalls in Lösung war, wurde mit einer grossen Menge siedenden Wassers aufgenommen. Er schied sich beim Abkühlen als ein sehr schwer löslicher Körper in Form eines weissen Pulvers C ab; die stark concentrirten Mutterlaugen lieferten noch einen dritten Körper D, der leicht löslich war und in kleinen, schlecht ausgebildeten Prismen krystallisirte.

Eine erste Untersuchung dieser verschiedenen Verbindungen hat folgende Resultate ergeben: Der Körper A, durch nochmalige Umkrystallisation aus siedenden Wasser gereinigt, erscheint in Form leichter Blättchen von Perlmutterglanz; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_4Br_6N_4O_5$. Er ist etwas löslich in Alkohol und Aether und löst sich in 35 Thln. Wasser bei 100°; bei 200° schmilzt er unter Zersetzung. Durch Kochen mit Barytwasser giebt er ausser anderen Producten Bromür und Oxalat; er wird durch siedende Salpetersäure nicht angegriffen. Der Körper C löst sich erst in 400 Thln. siedenden Wassers und ist unlöslich in Alkohol; er bildet kleine, schlecht ausgebildete Blättchen u. entspricht der Formel $C_9H_4Br_4N_4O_3$. Beim Erwärmen zersetzt er sich, ohne zu schmelzen. Durch Salpetersäure wird er in ein Nitroderivat umgewandelt; mit Barytwasser erhitzt, giebt er ein unlösliches Bariumsalz, welches sich violet färbt. Wenn man dieses Salz in der Wärme mit etwas Salpetersäure behandelt, zur Trockne dampft und dann mit Ammoniak versetzt, so erhält man eine rothe Verbindung, welche sich durch ihr Verhalten als *Murexid* erwies: die rothe Farbe geht durch Behandlung mit Kali in Blau über; die Lösung wird durch Zinksalze gelb (purpurs. Zink) und durch Quecksilberchlorid und essigs. Natrium roth gefällt (purpurs. Quecksilber), während die Flüssigkeit farblos wird. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass das rothviolette Bariumsalz, welches durch Einwirkung von Barytwasser auf den Körper C erhalten wurde, *dialurs. Barium* ist. Dies wird Vf. noch durch weitere Versuche aufzuklären suchen. Was den Körper D betrifft, der aus den Mutterlaugen abgeschieden wurde, so bildet er kleine lösliche Prismen, die mit Salpetersäure ein gelbes, in Nadeln krystallisirendes Nitroderivat geben; nach der Analyse kommt ihm die Formel $C_8H_8BrN_4O_4$ zu. Die oben erwähnte Lösung B endlich enthält ausser Oxalsäure u. Bromammonium noch einen in Wasser und Alkohol sehr löslichen Körper, welcher bis jetzt noch nicht in völlig reinem Zustande isolirt werden konnte; derselbe verwandelt sich durch successive Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak leicht in Murexid. Um diese Reaction zu erhalten, muss man so verfahren wie bei der Prüfung auf Harnsäure. (C. r. **80**, 828.)

**A. Michaelis** und **J. Ananoff**, Ueber *substituirte Phenylphosphine*. *Diäthylphenylphosphin*, $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$, wird erhalten durch Einwirkung von stark mit Benzol verdünntem Zinkäthyl auf mit Benzol verdünntes Phosphenylchlorid in einer Kohlensäureatmosphäre. Farblose, sehr durchdringend riechende, bei 221,9° (corr.) siedende Flüssigkeit von 0,9571 spec. Gew. bei 13°. Bei gewöhnlicher Temperatur in einer Luft- oder Sauerstoffatmosphäre nicht sehr oxydirbar; in Sauerstoff erwärmt unter Verpuffung und Kohleabscheidung vollständig verbrennend; entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor, verbindet sich dagegen mit demselben unter Abkühlung zu normalem Chlorid, ist basisch, verbindet sich mit Säuren, giebt aber keine krystallisirenden Salze. Mit Salzsäure erhält man zwei Verbindungen: *Diäthylphenylphosphinmonochlorhydrat*, $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2.HCl$, und *Diäthylphenylphosphindichlorhydrat*, $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2.2HCl$. Das normale Chlorid hat die Zusammen-

setzung $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2Cl_2$. Letzteres zersetzt sich mit Wasser zu *Diäthylphenylphosphinoxyd*, $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2O$. Die freie Base selbst giebt mit Schwefel ein Sulphid von der Formel, $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2S$. Endlich verbindet sie sich mit Jodäthyl zu *Triäthylphenylphosphoniumjodid*, $P(C_6H_5)(C_2H_5)_3J$, aus welchem durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser Triäthylphenylphosphoniumhydroxyd, $P(C_6H_5)(C_2H_5)_3OH$ erhalten wird. — *Methyldiäthylphenylphosphoniumjodid*, $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2(CH_3)J$, wird erhalten durch langsame Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylphenylphosphin. Hieraus wurde gewonnen das *Methyldiäthylphenylphosphoniumhydroxyd*, $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2(CH_3)OH$.

*Dimethylphenylphosphin*, $P(C_6H_5)(CH_3)_2$. Dasselbe wurde auf ganz entsprechende Weise aus Zinkmethyl und Phosphenylchlorid dargestellt. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, auf Wasser schwimmend und darin unlöslich. Sdp. 192° (corr.); spec. Gew. 0,9768 bei 11°. Geruch ähnlich dem vorigen, aber stärker anhaftend und zugleich etwas an Fisch erinnernd. Oxydirt sich leichter als die Aethylbase zu *Dimethylphenylphosphinoxyd*, $P(C_6H_5)(CH_3)_2O$. Mit Salzsäure bildet es wie die Aethylbase ein *Monochlor-* und ein *Dichlorhydrat*. Mit Jodäthyl und Jodmethyl vereinigt es sich unter heftiger Reaction zu den entsprechenden Phosphoniumverbindungen. Es wurden u. A. dargestellt: *Aethyldimethylphenylphosphoniumjodid*, $P(C_6H_5)(CH_3)_2(C_2H_5)J$, *Aethyldimethylphenylphosphoniumhydroxyd*, $P(C_6H_5)(CH_3)_2(C_2H_5).OH$, *Trimethylphenylphosphoniumjodid*, $P(C_6H_5)(CH_3)_3J$, *Trimethylphenylphosphoniumhydroxyd*, $P(C_6H_5)(CH_3)_3OH$.

Schliesslich machen die Vff. auf die Regelmässigkeit in den Differenzen der Siedepunkte des Phenylphosphius und seiner Derivate aufmerksam: Phenylphosphin 160° Diäthylphenylphosphin 220°. (Ber. Chem. Ges. 8. 493.)

**E. Linke**, Ueber zwei isomere *Anthracenmonosulphosäuren* und die derivirenden *Anthracenmonohydroxyle (Anthrole)*. Diese Säuren entstehen, wenn man 1 Thl. Anthracen (Schmelzp. 210—213°) mit 3 Thl. conc. Schwefelsäure erhitzt. Sie können durch ihre Bleisalze getrennt werden. *α-Anthracenmonosulphosäure*, $C_{14}H_9SO_3H$, bildet gelbliche Säulen oder Tafeln, ist in heissem Wasser etwas, aber nicht sehr viel löslicher wie in kaltem Wasser, welches sie reichlich aufnimmt. An der Luft hält sie sich gut. Ihr Bleisalz $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb+4H_2O$ krystallisirt in hellgelben Blättchen, löst sich sehr leicht in heissem Wasser, etwas weniger in kaltem. Das Bariumsalz mit $6H_2O$ bildet gelbliche Nadeln und löst sich in Wasser noch leichter als das Bleisalz. Das Natriumsalz krystallisirt in mikroskopischen Plättchen, ist in Wasser leicht löslich und wie das Bleisalz in heissem Wasser etwas löslicher als in kaltem. — Die *β-Anthracenmonosulphosäure*, $C_{14}H_9SO_3H$, bildet schöne lange hellgelbe Säulen, ist in Wasser schwer löslich und an der Luft sehr beständig. Ihr Bleisalz $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb+7H_2O$ krystallisirt in gelblich weissen Säulen, ist in Wasser sehr schwer löslich, in kaltem Wasser wenig, reichlicher, aber immerhin wenig in kochendem. Das Bariumsalz, ebenfalls mit $7H_2O$, ist in Wasser etwas leichter löslich als das Bleisalz und scheidet sich aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung in schönen perlmutterglänzenden Tafeln aus, welche eine schwach gelbliche Färbung besitzen. Das Natriumsalz krystallisirt in schönen langen gelblichen Säulen und ist schwer löslich, in heissem Wasser etwas löslicher als in kaltem.

Aus den Kalisalzen dieser beiden Säuren wurden durch Schmelzen mit Kalihydrat zwei Anthrole dargestellt. Das *α-Anthrol*, $C_{14}H_9OH$, krystallisirt in stark glänzenden hellgelben Nadeln, zuweilen auch in Plättchen, die sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, weniger leicht in Chloroform lösen und unlöslich in Wasser sind. In Alkalien löst es sich leicht auf und wird daraus bei Abwesenheit von Luft durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. In alkalischer Lösung oder mit Wasser bei Luftzutritt gekocht, oxydirt es sich zu einem dunkelbraunen Körper. Bei 250° zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen. Mit Brom giebt es ein flockiges Product. Mit conc. Schwefelsäure bildet sich eine Sulphosäure. — Das *β-Anthrol*, $C_{14}H_9OH$, bildet gelbliche Säulen, ist etwas schwerer löslich in Aether und Alkohol als das α-Anthrol. Eine Lösung desselben bei Zutritt von Luft erhitzt oxydirt sich zu einem dunkelgrünen Körper. Auch das *β*-Anthrol zersetzt sich, ehe es schmilzt. Mit Brom bildet es ein Bromproduct und mit Schwefelsäure eine Sulphosäure, deren Unterschied von derjenigen des *α*-Anthrols näher festgestellt werden soll. (J. prakt. Chem. [N.F.] 11. 222.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**G. Hüfner**, Untersuchungen über *ungeformte Fermente und ihre Wirkungen*. 3. Abhandlung. In seiner zweiten Abhandlung über diesen Gegenstand (C.-Bl. 1874, 549) hat Vf. gezeigt, dass neben dem specifischen, durch das Ferment eingeleiteten chemischen Processe ein anderer verläuft, in Folge dessen gasförmig absorbirter Sauerstoff verbraucht und Kohlensäure gebildet wird. Es konnte sich nun fragen, ob diese Kohlensäurebildung mit der Wirkung des Pankreasfermentes zusammenhänge, d. h. ob letzteres nicht vielleicht den Sauerstoff in einen erregten Zustand versetze und auf das Fibrinmolekül übertrage, oder ob der ganze beobachtete Oxydationsprocess nur eine zufällige Erscheinung sei, eine

solche, die mit dem wahren Wesen der Wirkung des Pankreasfermentes gar nicht im Mindesten zu thun habe. Zur Erörterung dieser Frage wurden diese Untersuchungen ausgeführt. Unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln wurde Fibrin mit ausgekochtem Wasser und Luft, die durch Glühen von allen organischen Keimen befreit (desinficirt) war, mehrere Wochen lang in Berührung gelassen und dann die Luft wieder analysirt. Es zeigte sich, dass aller Sauerstoff verschwunden und dafür Kohlensäure aufgetreten war. Hieraus folgt, dass es zur Oxydation des Fibrins durch von Wasser absorbirten Sauerstoff eines besonderen Uebertragers des letzteren nicht erst bedarf. Die starke Anziehung, welche die einzelnen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Fibrinmoleküls auf die Atome des Sauerstoffmoleküls ausüben mögen, ist allein schon hinreichend, um dieses Molekül, sobald es dem Fibrin begegnet, zu zerreissen und die einzelnen Atome desselben, an Kohlenstoff oder an Wasserstoff oder an beide zugleich gebunden, zurückzuhalten. — Bei anderen Versuchen wurde das Fibrin mit ausgekochtem Wasser und der Fermentlösung in Berührung gebracht und mit Hülfe einer Quecksilberluftpumpe die Luft aus dem Ballon so vollständig als irgend möglich extrahirt. Nach mehrtägiger Einwirkung war das Fibrin von dem Pankreasferment gelöst und wie sich durch abermaliges Extrahiren mit der Luftpumpe zeigte, hatten sich nur Spuren von Kohlensäure entwickelt. Letzterer Umstand erklärt sich jedenfalls daraus, dass trotz sorgfältigen Auspumpens doch noch etwas Sauerstoff in der Flüssigkeit zurückgehalten worden war, da es ausserordentlich schwer hält, Wasser, welches absorbirtes Sauerstoffgas, daneben aber organische Materie enthält, vollständig von diesem Gase zu befreien. Ausser der Kohlensäure liess sich noch eine ebenfalls sehr geringe Menge eines anderen Gases, welches nichts Anderes als Stickstoff sein konnte, extrahiren. Brennbare Gase aber hatten sich während der Fermentwirkung durchaus nicht entwickelt. Hieraus folgt, dass die Wirkung des Fermentes nicht an das Vorhandensein gasförmigen oder absorbirten Sauerstoffs gebunden ist und dass das Nichtauftreten brennbarer Gase (wie man etwa hätte annehmen können) bei der reinen Pankreasverdauung auf Sauerstoffmangel zurückzuführen ist.

Nach diesen Versuchsresultaten lag es nun nahe, zu vermuthen, dass das Auftreten der brennbaren Gase bei der gewöhnlichen Pankreasverdauung nur durch das Vorhandensein mikroskopischer Organismen bedingt sei. Es wurden deshalb noch einige Versuche angestellt, um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen. Als Zersetzungsobject diente wiederum Fibrin, als Zersetzungsmittel ein Infus von faulendem Käse. Nachdem das Fibrin gelöst, wurden die Gase extrahirt und untersucht. Bei zwei Versuchen erhielt man neben Kohlensäure und Stickstoff auch Wasserstoff und man sieht hieraus, dass die Gegenwart von Bakterien allerdings Wasserstoffgas entwickeln kann, allein die Versuche sagen noch nicht aus, ob dieses Wasserstoffgas von den Eiweissubstanzen herrührt, auf dessen Kosten zum Theil die Bakterien sich nähren, oder von dem Fette, das im Käse so reichlich enthalten ist. Hierüber müssen erst noch weitere Versuche entscheiden. (J. prakt. Chem. [N.F.] 11. 43.)

**E. Marckwort** und **G. Hüfner**, Ueber *ungeformte Fermente und ihre Wirkungen.* 1. Abhandlung: *Ueber den Einfluss der Zeit, der Concentration der aufeinander wirkenden Lösungen und der Temperatur auf die Menge des vom Emulsin zersetzten Amygdalins.* Diese Versuche ergeben Folgendes: 1. Die Zersetzung des Amygdalins schreitet mit der Zeit fort, aber nicht proportional mit der Dauer derselben, sondern es werden die Zuwüchse an Zersetzungsproducten für gleiche Zeiten immer kleiner. 2. Die Menge des von der Gewichtseinheit Ferment während der Zeiteinheit und bei gleicher Temperatur zersetzten Amygdalius steigt auch mit wachsender Concentration der Amygdalinlösung, aber nur bis zu einer gewissen Grenze, wo sie ein Maximum erreicht und dann rasch wieder abnimmt. 3. Auch mit der Concentration der Fermentlösung nimmt die Wirkung zu, doch ebenfalls nicht proportional, sondern strebt einem Maximum zu. 4. Die für die Emulsinwirkung günstigste Temperatur liegt zwischen 50 und 51° und zwar nimmt die Wirkung bis zu dieser Grenze Anfangs langsam, später schneller zu; darüber hinaus fällt sie wieder, Anfangs langsamer und später rascher. Letzteres hängt mit der Zerstörung der Fermentmoleküle durch die Wärme zusammen. (J. prakt. Chem. [N.F.] 11. 194.)

**W. Wagner**, Praktische Beobachtungen über die *Wirkung der Salicylsäure als Medicament* zur Desinfection von Wunden, Geschwüren etc. sowie bei ansteckenden Krankheiten, namentlich Diphtheritis. (J. prakt. Chem. [N.F.] 11. 57.)

**K. Fentheim**, Ueber die *Wirkung der Salicylsäure als Arzneimittel*, besonders bei Diptheritis. — Diese und die vorige Mittheilung sprechen sich sehr günstig über die Wirkung der Salicylsäure zu genanntem Zwecke aus. (J. prakt. Chem. [N.F.] 11. 211.)

**Feser** und **Friedberger**, Ueber die *Salicylsäure* und ihre *therapeutisch wichtigen Eigenschaften.* Auch diese Mittheilung, welche Kolbe nach Feser's Archiv für wissensch. und prakt. Thierheilkunde 1. 53 citirt, kräftigt die von Letzterem wiederholt ausgesprochene Vermuthung, dass die Salicylsäure ein Heilmittel werde zur Bekämpfung der Pocken, Cholera und anderer durch Blutzersetzung veranlasster Krankheiten, zumal nachdem sie sich bei Diphtheritis so glänzend bewährt hat. (J. prakt. Chem. [N.F.] 11. 213.)

**Zürn,** Die *Salicylsäure in der Veterinärpraxis.* (J. prakt. Chem. [N.F.] **11.** 215.)

**P. Stefanelli,** Ueber den *Stickstoffgehalt wurmstichiger Hülsenfrüchte.* Vf. hat nicht angefressene Früchte mit angefressenen verglichen und gefunden, dass der Stickstoffgehalt in letzteren durchweg grösser ist als in ersteren. Hiernach wären wurmstichige Früchte nahrhafter als nicht angefressene. Vf. findet die Erklärung darin, dass die Bruchuslarven aus den Früchten nur die Stärkemehlkörner aufnehmen; er bestätigt, dass die angestochenen Früchte noch keimfähig sind. (Ber. Chem. Ges. **8.** 439.)

**Pott,** Vergleichende Untersuchung über die Mengenverhältnisse der *durch Respiration und Perspiration ausgeschiedenen Kohlensäure bei verschiedenen Thierspecies* in gleichen Zeiträumen, nebst einigen Versuchen über Kohlensäureausscheidung desselben Thieres unter verschiedenen physiologischen Bedingungen. Diese Untersuchung besteht aus zwei Theilen. Im ersten bestimmt Vf. das Gewicht der Versuchsthiere vor und nach dem Versuche, die Versuchsdauer in Stunden und Minuten, die Kohlensäureausscheidung während der Versuchszeit und berechnet daraus dieselbe während 6 Stunden, sowie auf ein bestimmtes Körpergewicht (100 Grm.), ferner den Luftverbrauch und die Zimmertemperatur Die Thierspecies gehören den Säugethieren, Vögeln, Fischen, Amphibien, Insecten, Schnecken und Würmern an. Die Resultate der ersten Versuchsreihe lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: 1. Die grösste Kohlensäuremenge scheiden die Vögel (100 Grm Thier) in einer bestimmten Zeiteinheit (6 Stunden) aus; den Vögeln reihen sich zunächst die Säugethiere, diesen die Insecten an. 2. Würmer, Amphibien, Fische und Schnecken bilden eine zweite grosse Gruppe. Die ausgeathmete Kohlensäuremenge der genannten Thiere ist in derselben Zeiteinheit von 6 Stunden für 100 Grm. Thier eine bei Weitem geringere, als bei den unter 1 aufgezählten Thierspecies. Die grösste Kohlensäuremenge dieser Gruppe scheiden die Würmer, die geringste die Schnecken aus. 3. Die im Wasser lebenden Thiere der Gruppe 2 scheiden den grössten Theil der $CO_2$ an die Luft ab, einen bedeutend kleineren an das sie umgebende Wasser. 4. Das Alter. Ein nicht unwesentlicher Einfluss ist dem jugendlichen Alter der Thiere auf die Kohlensäureausscheidung zuzuschreiben. So schied eine alte Hausmaus (100 Grm. Thier) 3,873 Grm. $CO_2$ in 6 Stunden aus, eine junge dagegen 4,349 Grm. $CO_2$; ein ähnliches Verhältniss kehrt bei einer alten und jungen weissen Ratte wieder; während die alte weisse Ratte (100 Grm. Thier) 2,11 Grm. $CO_2$ in 6 Stunden ausschied, betrugdie Kohlensäureausscheidung der jungen weissen Ratte auf 100 Grm. Körpergewicht und die Zeiteinheit von 6 Stunden bezogen 3,627 Grm. Die Kohlensäureausscheidung von 100 Grm. ausgewachsener Kohlweisslingsraupen war für 6 Stunden 0,678 Grm., die Kohlensäureausscheidung von 100 Grm. unausgewachsener Raupen 0,706 Grm. Am auffallendsten sind die Unterschiede in der Kohlensäureausscheidung bei jungen und alten Amphibien. Die Kohlensäureausscheidung junger Amphibien ist für die Zeiteinheit von 6 Stunden und bei einem angenommenen Körpergewicht der Thiere von 100 Grm in manchen Fällen um das Dreifache, auch wohl um das Vierfache und um mehr als das Vierfache grösser, als bei alten Thieren. 100 Grm. Frosch, Rana temporaria (altes Thier schied in 6 Stunden 0,213 Grm. $CO_2$ aus, 100 Grm. junges Thier dagegen 0,765 Grm. 10. Grm. Kröte, Bufo variabilis (altes Thier) schied in 6 Stunden 0,260 Grm. $CO_2$ aus, 100 Grm. junges Thier 0,909 Grm. 5. Der Larvenzustand der Insecten. Während jugendliche Thiere in gleichen Zeiträumen und bei gleichgesetztem Körpergewicht mehr $CO_2$ als die alten Thiere ausathmen, findet bei den Insectenlarven das Umgekehrte statt. Engerlinge (100 Grm. Thier) athmeten in der Zeiteinheit von 6 Stunden fast die Hälfte $CO_2$ weniger aus als Käfer; Schmetterlingspuppen weniger als Raupen, diese weniger als Schmetterlinge. Die geringste Kohlensäuremenge schied eine sich einspinnende Raupe aus. 6. Das Geschlecht. Auch das Geschlecht beeinflusst die Kohlensäureausscheidung. Für 100 Grm. Sperling (Männchen) betrug die ausgeathmete Kohlensäuremenge in 6 Stunden 4,670 Grm., für ein Sperlingweibchen (100 Grm.) 4,403 Grm. 7. Die Kohlensäureausscheidung desselben Thieres zu verschiedenen Zeiten. In der Kohlensäureausscheidung desselben Thieres zu verschiedenen Zeiten, Körpergewicht und Versuchsdauer gleichgesetzt, finden keine erheblichen Unterschiede statt. 8. Die Individualität. Verschiedene Individuen derselben Thierspecies scheiden in gleichen Zeiträumen (6 Stunden) und bei gleichgesetztem Körpergewicht (100 Grm.) fast die gleiche Kohlensäuremenge aus. 9. Die Varietät. Der Varietät der Thiere muss ein nicht unwesentlicher Einfluss auf die Kohlensäureausscheidung zugesprochen werden. Als Beispiel führt Vf. die weisse Maus und die Wassermaus an. 100 Grm. weisse Maus schieden in 6 Stunden 5,328 Grm. $CO_2$ aus, während 100 Grm. Wassermaus in derselben Zeit 3,873 Grm. $CO_2$ ausathmete. 10. Nahe verwandter Thiere. Die ausgeschiedene Kohlensäuremenge nahe verwandter Thiere, selbst ganzer Thiergruppen, bewegt sich, wenn man die Kohlensäureausscheidung der Thiere auf gleiche Versuchszeit (6 Stunden) und auf 100 Grm. Thier bezieht, in engen Grenzen.

Im zweiten Theile der Untersuchung behandelt Vf. die Kohlensäureausscheidung der Thiere unter dem Einflusse verschiedenfarbigen Lichtes. Es ergab sich Folgendes: 1. Die Kohlensäureausscheidung eines Thieres ist im Tageslichte eine geringere als im farbigen

Licht. 2. Der violette und rothe Strahl üben die geringste Einwirkung auf die Kohlensäureausscheidung aus, die lebhafteste Grün und Gelb, Milchweis und Blau stehen in der Mitte. Die Versuche mit farbigem Licht sind nicht neu; so fand Béchard, dass ein violetter und blauer Strahl am intensivsten auf die Kohlensäureausscheidung einwirkt, Grün und Roth am schwächsten, Gelb und Weiss sollten die Mitte halten. Aehnliche Resultate, wie die vom Vf. gefundenen, von den Béchard'schen abweichende erhielten Selmi und Piacarini, die sich in den letzten Jahren mit dem Einflusse farbiger Lichtstrahlen auf die Grösse der Kohlensäureausscheidung beschäftigten. Sie hatten in der Weise ihre Versuche angestellt, dass sie Thiere (Hund, Taube und Katze) in einen luftdicht schliessenden Apparat brachten, in den das Licht nur durch Glas von bestimmter Farbe dringen konnte. Durch Bestimmung der ausgeathmeten $CO_2$ fanden sie die Menge derselben beim Hunde, wenn die für weisses Glas = 100 gesetzt wird, für die farbigen Lichtstrahlen wie folgt:

| weisses | schwarzes | violettes | rothes | blaues | grünes | gelbes |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 82,07 | 87,73 | 92 | 103,77 | 106,03 | 126,03 |

Bei den übrigen Thieren wurden analoge Zahlen gefunden. Rechnet man die vom Vf. durch Versuch gefundenen Zahlen in Verhältnisszahlen um, so gestalten sich diese folgendermaassen:

| violett | roth | milchweiss | blau | grün | gelb |
|---|---|---|---|---|---|
| 86,89 | 93,38 | 100 | 122,63 | 128,52 | 174,79. |

Durch den Nachtversuch wurde folgendes Resultat erhalten: 3. Die Kohlensäureausscheidung eines Thieres wird während der Nachtstunden um ein Bedeutendes vermindert. (Habilitationsschrift Jena 1875; Landw.-Vers.-St. **18**. 81.)

**H. Weppen,** Zur *Bildung des Kermes.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 523.)

**O. Hesse,** Weitere Bemerkungen über die *javanische Cinchona Calisaya.* (Ann. Chem. **176**. 319.)

## 7. Analytische Chemie.

**G. C. Wittstein,** Ueber die *chemische Analyse, resp. Werthbestimmung des Graphits.* Hierzu kann man sich eines von Berthier angegebenen Verfahrens bedienen. 1 Grm. Graphit wird im Achatmörser fein gerieben und mit 25 Grm. fein gepulverter Bleiglätte gemengt, dann das Gemenge in einen unten spitz zulaufenden unglasirten Porcellantiegel gebracht, mit noch 25 Grm. Bleiglätte bedeckt und erhitzt. Nachdem das Aufblähen und Aufschäumen vorüber ist, erhält man den Tiegel noch 10—15 Minuten im Glühen, schlägt nach dem Erkalten den Bleiregulus heraus und wägt ihn. 34 Thle. reducirtes Blei entsprechen 1 Thl. Kohlenstoff. Sollen noch andere Bestandtheile im Graphit mit bestimmt werden, so empfiehlt Vf. folgendes Verfahren: 1 Grm. des fein gepulverten Graphits wird bis zur schwachen Rothgluth erhitzt und der dadurch entstandene Gewichtsverlust als Wasser in Rechnung gebracht. Hierauf reibt man ihn mit 3 Grm. eines Gemenges von gleichen Aequivalenten kohlens. Kalis und kohlens. Natrons innig zusammen, schüttet das Ganze in einen Platintiegel, legt auf die Oberfläche des Pulvers 1 Grm. Kalihydrat (oder Natronhydrat) und erhitzt langsam bis zum Glühen. Die Masse kommt dabei ins Schmelzen, bläht sich auf und bildet oben eine Kruste, welche von Zeit zu Zeit mit einem starken Platindrahte hinuntergestossen werden muss. Nach halbstündigem Schmelzen lässt man erkalten, weicht die Masse mit Wasser auf, erwärmt den Brei $^1/_4$ Stunde lang bis fast zum Kochen, filtrirt, wäscht gut aus und stellt die gesammte Flüssigkeit bei Seite. Das Schmelzen mit den Alkalien bezweckt die vollständige Aufschliessung der an und für sich in Säuren unlöslichen Beimengungen, wie Thon und Quarz. Ob die Thonerde dabei ganz oder theilweise oder gar nicht in die alkalische Lauge übergeht, ist gleichgültig, weil sie bei der nachfolgenden Einwirkung von Salzsäure jedenfalls gelöst wird. Die Kieselerde dagegen sollte vollständig in Lösung gehen; es konnte dies in Betracht der angewendeten Beschickung auch um so zuversichtlicher erwartet werden, und doch ist dem Vf. das nicht ganz gelungen. Eine zweite Schmelzung des Rückstandes würde demselben den kleinen Rückhalt von Kieselerde ohne Zweifel entziehen, aber es ergab sich im weiteren Verlaufe der Arbeit, dass dieser Umweg nicht nöthig sei. Dass der Graphit selbst bei der glühenden Behandlung mit den Alkalien nicht unangetastet bleiben würde, war vorauszusehen und bestätigte sich durch das anhaltend starke Aufblähen der Masse. Der dadurch entstehende Verlust an Kohlenstoff ist aber auf das Resultat der Analyse insofern ohne wesentlichen Einfluss, als alle übrigen Bestandtheile durch Wägen bestimmbar sind, der schliesslich sich ergebende Verlust daher als Kohlenstoff angenommen und dem erhaltenen Kohlenstoffe zuaddirt werden kann. Der mit Wasser ausgelaugte Filterinhalt wird getrocknet, in ein Kölbchen gethan, die Asche des Filtertheiles, an dem Spuren der Substanz haften geblieben sind, hinzugefügt und etwa 3 Grm. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. eingegossen. Nach einigen Minuten

bemerkt man eine schwache Gelatinirung des Kolbeninhaltes, herrührend von der Zersetzung des noch gegenwärtigen kleinen Rückstandes von Kieselerde oder vielmehr Alkalisilicat, welcher durch das Waschen mit Wasser sich nicht wegnehmen liess. Wenn man jedoch noch ein wenig Salzsäure hinzutropft, so verschwindet die Gallerte wieder und die Kieselsäure bleibt dann gelöst. Nach etwa einstündiger Digestion verdünnt man mit Wasser, filtrirt, wäscht aus und hat jetzt den reinen graphitischen Kohlenstoff im Filter, welcher nach dem Trocknen und schwachen Glühen gewogen wird. Das saure Filtrat vereinigt man mit dem oben erhaltenen alkalischen, setzt noch so viel Salzsäure hinzu, dass die Mischung stark sauer reagirt, verdunstet zur Trockne und ermittelt Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd etc in bekannter Weise. (Pol. J. **216**. 45.)

**W. Weith**, Zur *Prüfung auf primäre Amine*. Durch einige Versuche hat Vf. die Grenzen der Empfindlichkeit der Reactionen A. W. Hofmann's festzustellen gesucht. Alkoholische Aethylaminlösungen von bekanntem Gehalte wurden mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt und nach mehrstündigem Stehen im Wasserbade eingedunstet. Um aus dem Verdampfungerückstande (äthylsulphocarbaminsaures Aethylamin) das Senföl frei zu machen, wurde zur Abspaltung des Aethylamins und Schwefelwasserstoffes, statt wie gewöhnlich mit Quecksilberchlorid, mit Eisenchlorid erhitzt, um so einer nach Hofmann möglichen Entschwefelung des Senföles vorzubeugen. Bei Anwendung einer alkoholischen Lösung (1 C.-C.), welche nur 3 Milligrm. Aethylamin enthielt, entwickelte sich dann noch ein intensiver Senfölgeruch, sogar als man nur $1^1/_2$ Milligrm. Aethylamin anwandte, war die Senfölreaction noch ganz deutlich. Bei sehr kleinen Mengen scheint der Senfölgeruch charakteristischer als der Isocyanürgeruch zu sein. Liegt die Frage vor, ob eine flüchtige Basis reines oder ein substituirtes Ammoniak sei, so lässt sich ebenfalls das Verhalten zu Schwefelkohlenstoff und Eisenchlorid vortheilhaft zur Entscheidung benutzen. Selbst sehr kleine Ammoniakmengen geben unter denselben Bedingungen, unter denen Aminbasen Senföle liefern, die charakteristische Eisenrhodanidreaction. Eine alkoholische Lösung, welche 0,09 Milligrm. Ammoniak enthielt, mit wenig Schwefelkohlenstoff versetzt, gab nach mehrstündigem Stehen und Eindunsten im Wasserbade auf Zusatz von Eisenchlorid noch sehr deutlich die bekannte blutrothe Färbung, bei Anwendung von 0,00005 Grm. Ammoniak war die Rothfärbung durch Eisenchlorid noch eben deutlich bemerkbar. Es dürfte diese Reaction, die zwar nicht so empfindlich ist wie die bekannte Nessler'sche, immerhin in vielen Fällen sich zur Nachweisung des freien Ammoniaks empfehlen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 461.)

**Fordos**, Bequemes Verfahren zur *Nachweisung von Blei in Verzinnungen*. Man reinigt den zu untersuchenden verzinnten Gegenstand und streicht mittels eines Glasstabes etwas reine Salpetersäure auf die Verzinnung, wozu man eine Stelle auswählt, an welcher letztere möglichst dick ist. Der Ueberzug wird angegriffen: das Zinn verwandelt sich in Zinnoxyd und das Blei in Bleinitrat. Zuletzt erwärmt man gelinde, um die freie Säure zu verjagen. Dann befeuchtet man den pulverigen Rückstand mittels eines Glasstabes mit einer 5-proc Lösung von Jodkalium. Das Zinnoxyd bleibt hierdurch unverändert, das Bleinitrat aber giebt gelbes Jodblei. Die Probe ist sehr empfindlich. Vf. hat auf diese Weise mit Sicherheit einen Gehalt von 1 p. c. Blei nachweisen können. (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **23**. 346.)

**O. Hesse**, Zur *Prüfung des Chinidinsulphates*. (Ann. Chem. **176**. 325.)

**O. Hesse**, Zur *Prüfung des Conchininsulphates*. (Ann. Chem **176**. 322.)

---

## Beiträge der Metallurgie des Kupfers,

von

W. Hampe.

Der Vf., Vorstand des chemischen Laboratoriums der Bergakademie zu Clausthal, hat in der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preussischen Staate, **21** u. **22**, eine umfängliche Abhandlung veröffentlicht, welche Beiträge zur Metallurgie des Kupfers enthält, die sowohl für den Chemiker hinsichtlich der gewählten Analysirmethoden, als auch für den Hüttenmann von höchstem Interesse sind, indem sie die bisherigen Ansichten über die Eigenschaften etc. des Kupfers theils bestätigen, theils als unhaltbar verwerfen. Aus dieser Abhandlung theilen wir nun das Folgende mit.

*Zusammensetzung des Werkkupfers*. Die äusserst geringen Mengen der zu bestimmenden Stoffe, selten mehr als 0,4 bis 0,7 p. c., machen besondere analytische

Methoden erforderlich. Bei der Bestimmung des Kupfers, Nickels und Kobalts gewährt das (Polyt. C.-Bl. 1872. S. 1003 u. f.) beschriebene elektrolytische Verfahren den grössten Nutzen; die Fällung des Wismuthes durch den galvanischen Strom macht aber eine besondere Prüfung des elektrolytisch ausgeschiedenen Kupfers erforderlich.

Die Untersuchung der Rückstände, welche beim Behandeln von Okerschem Kupfer mit Salpetersäure und neutralem salpetersauren Silberoxyde bleiben, hat ergeben, dass die fremden Metalle mit Ausnahme des Silbers, Kobalts u. Nickels nicht oder nur zum kleinsten Theile in regulinischer Form vorhanden sind, sondern als saure und basische Oxyde, welche sich zu Salzen vereinigt haben. Antimonsaures und arsensaures Wismuthoxyd, Bleioxyd etc. lösen sich in geschmolzenem Kupfer in der nämlichen Weise auf, wie Kupferoxydul, und bilden nach dem Erkalten eine homogene Legirung. Kupfer, welche jene Metalle überhaupt enthalten, können sogar nur so lange im Zustande der Hammergaare beharren, als jene Verbindungsform erhalten bleibt. Bei Aenderung derselben entstehen ganz andere Eigenschaften.

Ein mehr oder weniger grosser, oft aber beträchtlicher Sauerstoffgehalt ist an die fremden Metalle gebunden, und nur der Rest kommt auf Rechnung des Kupferoxyduls. In den hammergaaren Kupfern von Oker fand sich nur $^1/_5$ des Sauerstoffes als Kupferoxydul. Aus der Unkenntniss dieser Verhältnisse erklärt sich die frühere Meinung, dass ein Kupfer um so mehr Oxydul enthalten müsse, je unreiner es sei, wenn die schädliche Wirkung der fremden Metalle compensirt werden solle. Nicht ein Mehrgehalt an Oxydul ist erforderlich, sondern ein Mehrgehalt an Sauerstoff, weil ein grösseres Quantum der in Salzform vorhandenen fremden Metalle mehr Sauerstoff bindet, als ein kleineres Quantum bei reineren Kupfern. Kupferoxydul kommt überhaupt im hammergaaren Kupfer in geringeren Mengen vor, als man früher meinte. Die unreinen hammergaaren Kupfer von Oker enthielten z. B. 0,16 bis 0,35, das weit reinere Mansfelder Gussraffinad 0,67 p. c. Kupferoxydul. Aeltere Angaben hierüber sind gar nicht zu gebrauchen. Nichtsdestoweniger spielt der geringe Gehalt an Oxydul eine grosse Rolle, wenn auch in ganz anderem Sinne, als man bisher meinte. Dasselbe ist für den hammergaaren Zustand im Grossen dargestellten Raffinadkupfers ganz unentbehrlich und steht in einer wichtigen, später zu erörternden Beziehung zu der mehr oder weniger dichten Beschaffenheit des Kupfers.

Der in sauerstoffhaltigem Kupfer nachgewiesene Schwefel kommt nicht als Sulphür vor, sondern als schweflige Säure, welche an das Kupfer in derselben Weise gebunden ist, wie Wasserstoff und Kohlenoxyd im Roheisen an dieses. Der Gehalt des hammergaaren Kupfers an condensirter schwefliger Säure scheint 0,002—0,004 p. c. nicht zu überschreiten. Durch Glühen in einem Kohlensäurestrome wird das Gas nur langsam entfernt; mit Wasserstoff entsteht Schwefelwasserstoff.

*Nickel* kommt im dicht- und zähgepolten Kupfer als Metall vor, was die längst bekannte Erfahrung bestätigt, dass dieses Metall sich beim Raffiniren nur schwierig entfernen lässt, indem es sich schwieriger als Kupfer oxydirt und somit der Verschlackung entgeht. Ein Gehalt von 0,28 p. c. Nickel im Schwarzkupfer sank beim Raffiniren nur auf 0,21 p. c. Antimon und Arsen sind als antimon- und arsensaure Salze vorhanden; bei meist verschwindend kleinen Mengen sind sie in dieser Verbindungsform ohne Einfluss auf die Eigenschaften des Kupfers.

*Eigenschaften des reinen Kupfers.* Reines Kupfer wurde dargestellt durch Versetzen von Altenauer Kupfervitriol mit Kalilauge, bis etwas basisches wismuthhaltiges Salz gefällt war, Aufkochen, Filtriren, Eindampfen des Filtrates, Krystallisirenlassen, Auflösen der Krystalle und elektrolytische Fällung des Kupfers.

Das Atomgewicht des Kupfers wurde = 31,6648 oder rund 31,66 gefunden.

*Spec. Gew. des Kupfers.* Gewöhnliche Handelskupfer zeigen 8,2—8,5, chemisch reines Kupfer zeigt bei 17°C. 8,9565, corrigirt, d. h. reducirt auf 0°, den leeren Raum und Wasser von 4° C., 8,945 spec. Gew. Beim Schmelzen des Kupfers in

einem Wasserstoffstrome im Porcellanschiffchen erfolgt sehr blasiges Kupfer; bei Anwendung von Kalkschiffchen fällt das Metall weit dichter aus, schliesst aber immer noch im Innern grössere Blasenräume ein, während dagegen ein ganz dichtes Metall erfolgt, wenn das Schmelzen in einem Kohlensäurestrome geschieht.

*Dehnbarkeit und Zähigkeit des Kupfers.* Dieselbe wurde dadurch untersucht, dass man Kupfer und Legirungen desselben nach dem Schmelzen im Porcellanschiffchen als 5 Mmtr. dicke, glatt gefeilte, polirte Stangen darstellte und diese in einem Schraubstocke so lange jedes Mal um 90° bog, bis Bruch erfolgte. Die Anzahl der Biegungen wurde notirt. Die Versuche wurden sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei Glühhitze angestellt.

Chemisch reines Kupfer erhielt beim Aushämmern bis auf etwa $^1/_{12}$ der ursprünglichen Dicke kleine Kantenrisse, Mansfelder Walzraffinad, Gussraffinad und bestes Okersches Raffinad bei resp. $^1/_6$, $^1/_4$ und $^1/_7$. Reines Kupfer brach bei sechs Biegungen, Mansfelder Walzraffinad bei der zweiten, Mansfelder Guss- und Okersches hammergaares Kupfer schon bei der ersten Biegung. Reines Kupfer liess sich auf 0,0026 Mmtr. dicke Plättchen ausschlagen.

*Verhalten gegen Gase.* Chemisch reines Kupfer im flüssigen Zustande absorbirt Wasserstoff in reichlicher Menge, welcher beim Erstarren unter Sprühen, Aufblähen und Blasigwerden des Metalles entweicht. Weniger blasig, aber nicht vollständig dicht erfolgt das Metall, wenn es auf einer porösen Unterlage (unglasirtem Porcellan, gebranntem Kalke) geschmolzen wird. Mässige Mengen (bis 1 p. c.) fremder Stoffe (Arsen, Antimon, Wismuth, Blei und Schwefel) beeinträchtigen diese Eigenschaft nicht. — Kohlenoxydgas wird in nicht so grosser Menge wie Wasserstoff absorbirt oder wenigstens nicht mit so grosser Kraft zurückgehalten, indem sich nur eine äusserst kleinblasige Structur erzeugt. — Oelbildendes Gas führt unter Ausscheidung von Kohle dem Kupfer Wasserstoff zu und giebt ein blasiges Product. — Schwefelige Säure wird von geschmolzenem Kupfer absorbirt u. beim Erstarren nicht gänzlich entfernt, sondern zum Theil zurückgehalten, ähnlich wie Wasserstoff von Palladium. Nichts verräth deren Anwesenheit. Die Menge der zurückgehaltenen schwefeligen Säure hängt von dem Grade der Sättigung und ihrem Drucke im Augenblicke des Festwerdens ab. Reines Kupfer enthielt z. B. 0,0537 p. c. schwefelige Säure. Solche wird auch beim Raffiniren des Kupfers, namentlich in der ersten Periode, absorbirt. Der Gehalt des Kupfers an Oxydul spielt dabei keine Rolle; namentlich verhindert auch ein beträchtlicher Gehalt an Oxydul die Absorptionsfähigkeit des Kupfers für schwefelige Säure nicht. — Kohlensäure wird nicht absorbirt und treibt durch Diffusion z. B. Wasserstoff aus, veranlasst also dichte Güsse.

*Verhalten gegen Kohle.* Kupfer nimmt beim Schmelzen mit Kohle keine Spur von Kohlenstoff auf.

*Einfluss fremder Beimengungen auf die Eigenschaften des Kupfers.* Die Beimengungen treten entweder im metallischen Zustande oder im oxydirten (Oxyde, Salze) auf und wirken im letzteren Zustande im Allgemeinen weniger schädlich auf Rothbruch als im ersteren. Zur Ermittelung der verschiedenen Einflüsse wurde von jedem einzelnen Metalle das Oxydulsalz oder, wenn ein solches nicht existirt, ein Gemisch seines Oxydes mit Kupferoxydul dem chemisch reinen Kupfer durch Zusammenschmelzen im Kohlensäurestrome einverleibt, das erhaltene Product auf seine Dehnbarkeit etc. geprüft, dann im Wasserstoffstrome geschmolzen, und die nämliche Prüfung wiederholt.

*Kupferoxydul.* Bei 0,05 p. c. Sauerstoff = 0,45 p. c. Oxydul besitzt das Kupfer eine geringere Zähigkeit, aber keine wesentlich geringere Dehnbarkeit als reines Kupfer; 0,1 p. c. Sauerstoff = 0,9 p. c. Oxydul wirken wenig in der Kälte, in der Hitze gar nicht; 0,25 p. c. Sauerstoff = 2,25 p. c. Oxyul lassen die Dehnbarkeit in der Kälte merklich abnehmen; dieselbe ist aber noch immer etwa gleich der vom gewöhnlichen Gussraffinade, so dass das Kupfer durchaus brauchbar ist. Rothbruch

tritt bei diesem Gehalte nicht ein, wohl aber bei 0,75 p. c. Sauerstoff = 6,7 p. c. Kupferoxydul (z. B. im übergaaren Mansfelder Raffinade). Im Allgemeinen macht Kupferoxydul weit stärker kalt- als warmbrüchig.

*Schwefel als Halb-Schwefelkupfer.* Dasselbe, im Raffinade als solches nicht vorkommend, wirkt auf Kaltbruch; bei 0,05 p. c. Schwefel ist das Kupfer noch dehnbarer als gewöhnliches Raffinad; selbst bei 0,25 p. c. Schwefel ist es noch ziemlich dehnbar, aber bei 0,5 p. c. stark kaltbrüchig, jedoch nicht rothbrüchig, bei grosser Weichheit.

*Arsen und arsensaure Salze.* Arsensaures Kupferoxydul wirkt auf chemisch reines Kupfer wie ein fremder Körper, der auf mechanischem Wege den Zusammenhang der Moleküle lockert. Bei kleinen Mengen zeigt sich nur eine Verminderung der Zähigkeit, bei grösseren Kaltbruch und schliesslich auch Rothbruch. Kupfer mit 0,4 p. c. arsensaurem Kupferoxydul (0,1 p. c. As, 0,08 p. c. O) zeigt Eigenschaften wie vorzügliches Raffinad: 2 p. c. arsensaures Kupferoxydul (0,55 p. c. As, 0,42 p. c. O) machen stark kaltbrüchig und hart, auch schon etwas rothbrüchig und unanwendbar. Nach der Reduction des arsensauren Kupferoxyduls verbesserte sich das Metall wesentlich in der Qualität und wurde zäher. Bei 0,5 p. c. As zeigte sich noch kein Rothbruch, sondern erst bei 1 p. c., dann aber noch kein Kaltbruch, ganz abweichend von den bisherigen Ansichten über die Schädlichkeit des Arsens.

*Antimon und antimonsaure Salze.* Legirungen von reinem Kupfer mit antimonsaurem Kupferoxydul zeigten sich bei einem Gehalte an diesem Salze, welcher 0,5 p. c. Antimon und 0,188 p. c. Sauerstoff entsprach, weder kalt- noch rothbrüchig u. sogar dehnbarer als die meisten Handels-Raffinadkupfer. Nach dem Schmelzen im Wasserstoffstrome nimmt die Zähigkeit zu, aber bei 0,5 p. c. Sb ist bereits Neigung zum Rothbruche. Somit ist Kupfer gegen arsensaures Kupferoxydul empfindlicher, als gegen antimonsaures; aber metallisches Antimon giebt bei gleichen Mengen ebenso zähe und dehnbare Legirungen wie Arsen, und es liegt die Grenze für Rothbruch bei Antimon niedriger als bei Arsen.

*Kupferglimmer.* Derselbe enthielt von Lautenthaler Hütte 36,113 Cu, 22,359 Ni, 23,394 Sb, 18,245 O als Nickeloxydul, Antimonsäure und Kupferoxydul, entsprechend der empirischen Formel $3Cu_2O,4NiO,SbO_5$ oder der rationellen Aequivalentformel $6Cu_2O,SbO_5 + 8NiO,SbO_5$. Kupfer, mit 0,726 p. c. Glimmer zusammengeschmolzen, zeigte in Hitze und Kälte vorzügliche Streckarbeit; dagegen war die Zähigkeit nicht so gross, wie die von reinem Kupfer. Nach der Reduction im Wasserstoffstrome war das Product zäher, sowohl in der Hitze als in der Kälte. Die Legirung enthielt 99,685 Cu, 0,166 Sb und 0,164 Ni. Bei 1,44 p. c. Glimmer leichtbrüchig, dunkelrother, ungleichmässiger Bruch u. gelbfleckig, der Zusammenhang mechanisch unterbrochen; nach der Reduction homogen, erst bei der zweiten Biegung brechend, feinkörnig bis sehnig, schön glänzend, in der Kälte fast dehnbar wie reines Kupfer, nur etwas härter. Mengen von 0,3 p. c. Sb und Ni beeinträchtigen die Dehnbarkeit des Kupfers in der Kälte nicht, auch nicht in Rothgluth, wohl aber in Weissgluth.

*Blei, sein Oxyd und seine Salze.* 0,15 p. c. Blei beeinträchtigen Zähigkeit und Dehnbarkeit des sonst reinen Kupfers nicht, sondern machen dasselbe vorzüglich streckbar ohne Rothbruch; erst 0,3 p. c. führen schwachen Rothbruch bei starker Ausplattung herbei, 0,4 p. c. und darüber sehr starken Rothbruch und deutlichen Kaltbruch; das Kupfer lässt sich dann noch sehr gut walzen, ist aber mürbe, bricht oder blättert auf beim Biegen. Uebersteigt der Bleigehalt eine gewisse Grenze, so tritt eine Sonderung verschiedener Legirungen ein (über 0,45 p. c., sehr stark schon bei 1 p. c. Blei). Bleioxyd-Kupferoxydul mit 0,35—0,4 p. c. Pb wirkt ungleich weniger auf Rothbruch, als metallisches Blei in gleicher Menge; ebenso verträgt Kupfer ohne wesentlichen Nachtheil einen grossen Gehalt an arsensaurem Bleioxyde, wird

aber nach der Reduction rothbrüchig, wenn das eingemengte Quantum mindestens 0,3—0,4 p. c. Blei enthält.

*Wismuth, seine Oxyde und Salze.* Das Metall übt schon in äusserst kleinen Mengen einen schädlichen Einfluss auf die Dehnbarkeit aus, und zwar in der Hitze mehr (z. B. 0,02 p. c.) als in der Kälte (0,02 p. c. noch nicht). Bei 0,05 p. c. wird das Kupfer deutlich kaltbrüchig und sehr stark rothbrüchig, bei 0,1 p. c. stark kaltbrüchig, in Hellrothgluth zerbröckelnd und bei noch höherer Temperatur das Wismuth bei Hammerschlägen umherspritzend. Wismuthoxyd bleibt beim Zusammenschmelzen mit Kupfer im Kohlensäurestrome mechanisch darin vertheilt und wirkt nur etwas weniger schädlich als das Metall, namentlich in der Kälte. 0,2 p. c. antimonsaures Wismuthoxyd mit 0,06 p. c. Bi verändert die Eigenschaften des Kupfers kaum; erst bei 0,7 p. c. zeigt sich Kalt- und Rothbruch. Unterwirft man solche in jeder Temperatur vorzüglich dehnbare Legirungen einer reducirenden Schmelzung, so werden sie bei kleinen Gehalten nur rothbrüchig, bei hohen auch kaltbrüchig. Die gleichzeitige Gegenwart von Antimon vermindert den schädlichen Einfluss des Wismuths erheblich. Ueberpoltes Kupfer ist bald rothbrüchig, bald nicht, u. zwar rothbrüchig, wenn dasselbe antimon- oder arsensaures Salz von Blei- oder Wismuthoxyd enthält, die sich beim Ueberpolen reduciren, während von solchen Salzen freies Kupfer durch Ueberpolen wohl blasig und beim Aushämmern unganz, aber nicht rothbrüchig wird.

*Eigenschaften verschiedener Handelskupfer, verglichen mit deren Zusammensetzung.* Wenn man den angegebenen Einfluss der verschiedenen fremden Beimengungen auf die Eigenschaften des Kupfers als Maassstab benutzt, um aus der analytisch festgestellten Zusammensetzung eines Werkkupfers dessen Eigenschaften vorherzusagen, so ergiebt sich, wie Hampe in seiner Abhandlung an Beispielen darthut, dass die wirklich stattfindende Dehnbarkeit wenigstens für die gewöhnliche Temperatur stets erheblich geringer ist, als sie der Constitution nach sein sollte. Für die Beurtheilung der Güte des Kupfers wird man ausser seiner Zusammensetzung auch das spec. Gew. mehr als bisher in Betracht ziehen müssen, da dasselbe in wesentlichem Zusammenhange mit der Festigkeit steht.

*Steigen des Kupfers.* Dasselbe wird, wie schon Böttger beobachtet hat, durch in der Hitze absorbirte und beim Erkalten des Kupfers entweichende schweflige Säure hervorgebracht, und das Kupfer wird dadurch porös. Aber auch das beste hammergaare Kupfer, bei dessen Ausschöpfen nicht das leiseste Steigen beobachtet worden ist, ist porös. Dies hat nach Hampe seinen Grund vielleicht darin, dass das Kupfer beim Polen Kohlenoxydgas u. Kohlenwasserstoff absorbirt, welche beim Ausschöpfen sich durch sauerstoffhaltige Kupfertheile oxydiren und Porosität hervorbringen. Dabei ist die Temperatur, resp. die Dünnflüssigkeit des Kupfers von grossem Einflusse.

*Ueberpolen des Kupfers.* In der Hitze und Kälte zähes, nicht poröses Kupfer wird durch um 5 bis 10 Minuten zu langes Polen (Ueberpolen) schon stark blasig, in vielen Fällen rothbrüchig, auch wohl kaltbrüchig, welche Erscheinungen je nach der Reinheit des Kupfers und der Dauer des Ueberpolens wechseln. Wegen geringeren Sauerstoffgehaltes zeigen die Blasenräume gelbe Farbe bei stärkerem Glanze, bei sehr unreinem Kupfer eine ins Graue spielende Farbe. Die blasige Structur findet ihre Erklärung in der oben beim Steigen angegebenen Absorption von Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffen beim Ueberpolen, der auftretende Roth- und Kaltbruch in der Reduction vorhandener Oxyde oder Salze zu Metall, welches letztere nach Obigem schädlicher auf die Festigkeit wirkt, als erstere. Besonders kommen dabei Blei und Wismuth in Betracht; Kupfer, welches davon frei ist, kann nicht überpolt werden. Kleine Mengen von Antimon, Arsen, Nickel etc. sind unschädlich. (Polyt. J. 1875. 489.)

# Technische Notizen.

**Hyalographie und ihre Verwendung in der Photographie,** von Jos. Leipold. (Forts.) — Den in voriger Nummer erwähnten Bildern fehlt der Halbschatten der photographischen Naturaufnahme, und wie es scheint sind diese sogar vor dem Aetzen auf der Platte abgedeckt worden. Die Aetzung zeigt eine Körnung, welche völlig den Licht- und Schattenstellen des photographischen Positivs entspricht.

Bei der Aetzung eines photographischen Clichés, genommen von einem Original, welches durch Linien und Striche ausgeführt wurde, ist die Operation eine viel einfachere. Ist dasselbe nach vollendeter Entwickelung und Fixage hinreichend mit Quecksilber und Platinchlorid verstärkt worden, so widersteht es der nachfolgenden Aetzung mit verdünnter Flusssäure völlig. Auch hat Herr Scamoni in seinem vortrefflichen Handbuche der Heliographie, St. Petersburg 1872, einen Weg angezeigt, auf welchem man photographische Glasplatten zum Zweck der Aetzung vorbereiten kann.*

Aubel in Cöln, welcher ein ähnliches Verfahren, negative Glasplatten photographischer Reproductionen von linearen Originalen für den Druck zu ätzen, adoptirt hatte, zeigt uns durch seine Proben schöne Resultate und viel Sicherheit in seiner Arbeit. Wir glauben auch mit Recht sagen zu können, dass Aubel die Priorität hinsichlich der Verwendung der Photographie in Verbindung mit der Hyalographie in Deutschland gebührt. — Solche Bilder haben ein sehr zartes, aber durchaus kein weiches oder warmes Aussehen, und wir möchten sagen, dass diese so kalt und transparent sind, als die Materie selbst, in welcher sie erzeugt wurden. — Die auf diese Weise erzeugten, auf lithographischen Stein umgedruckten Bilder verlieren wohl zum grössten Theil dieses gläserne Aussehen, werden aber dadurch nur zu leicht zu mittelmässigen Leistungen, indem die Reinheit und Zartheit der Glasgravüre durch die Uebertragung gewöhnlich verloren geht. (Phot. Correspondenz. 1875. 44.)

**Zur Hyalophotographie,** von M. Rossnyay. Zum Präpariren der Platte für Hyalophotographie nimmt Vf. fein polirtes Natronspiegelglas, weil dieses die späteren Operationen besser auszuhalten vermag als eine Kaliglasp'atte. Auf der mit Jodbromcollodion auf gewöhnliche Weise überzogenen Platte entwickelt man das Bild mit Eisenlösung und verstärkt es mit Goldchloridlösung von der Stärke 1:2000. Hierdurch wird die Silberschicht in eine Goldschicht umgewandelt, welche Umwandlung nöthig ist, um bei der späteren Flusssäure-Räucherung die Glasplatte dort wo die Schicht aufliegt vollkommener zu schützen, da die Silberschicht allein theilweise durchgeätzt, und der Abdruck dadurch unrein werden könnte. — Da nun aber die Flusssäure durch die Collodionschicht zur Glasfläche nicht gelangen kann, muss erstere zuerst zerstört u. entfernt werden, jedoch so, dass das Bild auf der Oberfläche sich nicht verändert und seinen Charakter nicht einbüsst.

---

*) Die angezogene Stelle aus H. Scamoni's Handbuch lautet: „Zum Drucke derartiger Radirungen (Hyalographie genannt) bediente man sich einer Art Kupferdruckpresse mit 2 ungemein genau aufeinander geschliffenen Marmorwalzen. Dieses, hauptsächlich der gefährlichen Aetzung wegen, nur selten gewählte Verfahren erhielt sich nicht lange in der Praxis. Dahingegen soll ein von Dr. Boettger in Frankfurt a. M. in späteren Jahren entdecktes, fast unschädliches Mittel noch heute in der Glasmanufactur wichtige Dienste leisten. Bei der früheren Aetzweise jenes verdienstvollen Gelehrten bildete die Fluorwasserstoffsäure mit dem Silicium und Calcium des Glases Kieselfluorcalcium, welches in der Flüssigkeit, worin es entsteht, löslich ist. In den Glashütten Baccarat, St. Louis und Fort zu Metz verwendet man in neuerer Zeit, namentlich zum Mattätzen des Glases und Krystalles, eine Mischung, die von Tessié du Mothey und Marechal in Metz veröffentlicht wurde. Man versetzt Wasser, z. B. 1000 Grm. mit 250 Grm., krystallisirtem Fluorwasserstoff-Fluorkalium saurem fluorwasserstoffsauren Kali), 250 Grm. Salzsäure und 140 Grm. schwefelsaurem Kali, womit eine sehr gleichmässige Aetzung erreicht wird. Auch Fluorammonium, oxalsaures Kali, sowie verschiedene begierig Wasser aufnehmende Chlorüre sollen sich zu jenem Zwecke wohl eignen. Da es feststeht, dass auch photographische Bilder in Glas geätzt werden können, dürfte diesem interessanten, nur wenig cultivirten Gegenstande, vielleicht in Folge der hier eingeschalteten Mittheilung, zukünftig mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden."

An anderer Stelle finden wir folgende Notiz: „Man entwickelt ein positives und negatives Bichromat-Gelatinebild vermittelst feinem Flusspathpulvers, welches an den stufenweise vor dem Licht geschützt gewesenen, hygroskopisch verbliebenen Stellen mehr oder weniger dick haftet, überzieht die Platte mit dünnem Rohcollodium und behandelt sie nach dem Trocknen desselben mit verdünnter Schwefelsäure, oder man pudert das mit Fettfarbe entwickelte Gelatinebild mit einem Harzpulver ein, stäubt den Ueberfluss mit einem zarten Pinsel fort, lässt das Harz bei gelinder Wärme auf der Farbe anschmelzen und ätzt schliesslich mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure alle offenen Partien des Glases matt, wonach man die Farbe- und Gelatineschicht entfernt. Wendet man statt weisser Glasplatten farbiges Ueberfangglas an, dann lässt sich der Effect der Bilder bedeutend erhöhen."

Dies ist der schwierigste Theil der Operation, und gelingt er nur bei gehöriger Vorkehrung. — Die Glasplatte nämlich ist durch ungleichmässiges Erhitzen zum Zerspringen sehr geneigt, und doch muss sie bis zum Rothglühen erhitzt werden, wodurch die Collodionschicht vollkommen zerstört und das Gold-Silberbild an der Oberfläche des Glases in dasselbe etwas eingeschmolzen wird. Bei so hoher Temperatur schmilzt die Kaliglasplatte ein wenig, und wird uneben, daher muss Natronglas benutzt werden. Nach gehöriger Reinigung der wieder langsam abgekühlten Platte setzt man sie jetzt erst der Einwirkung der Flusssäuredämpfe aus, welche (wenn sie gleichmässig entwickelt werden) auch die Aetzung sehr gleichmässig bewirken. — Nach der Aetzung wird die Platte von der Goldschicht durch Königswasser gereinigt; und nun ist die Platte zu weiteren Druckoperationen fertig. Reibt man die Platte mit Graphitpulver ein und weicht sie gut ab, so hat man gleich ein Diapositiv, bei welchem man die feinen Nüancen des Druckbildes gleich im vornhinein sehen kann. Nach dem Graphitiren kann man die Platte auch galvanoplastisch copiren."

Diese Versuche hat Vf. im Jahre 1869 angestellt. Er gesteht zu, dass es ihm nicht gelungen ist, eine ganze Platte zum Umdrucke herzustellen, weil er seine Platten sehr primitiver Weise nur über Spaarheerdplatten erhitzte, aber er ist überzeugt, dass die Platte im Muffelofen ganz zu erhalten wäre. Seine Bruchstücke haben die Aetzung sehr gut bestanden. Durch Berufspflichten war er damals genöthigt seine weiteren Versuche einzustellen, und durch andere Beschäftigung von der Ausübung der Photographie — als Dilettant — immer weiter gedrängt, hat er sogar seine Bruchstücke verloren. Er veröffentlicht jetzt sein Verfahren zum Frommen solcher Photographen, die es weiter entwickeln können und wollen. (Deutsche Ind.-Bl. 1875. 163.)

**Die Farbstoffe** von Croissant und Bretonnière (vgl. C.-Bl. 1874. 236. 794. 797, 1875. 71). Mit diesen Farbstoffen hat eine von Mühlhausener Gewerbeverein beauftragte Commission praktische Färbereiversuche ausgeführt und darüber berichtet. Es dienten dazu die Farbstoffe, die in der Zwillichfärberei von Marie und Bretonnière in Laval thatsächlich angewendet werden. Dieselben sind aus Cuba- und Campechenholzextract, weinsteins. Natron, Weizenkleie, Humus alter Eichen, Sägespäne und Aloe hergestellt. Indem wir die Einzelheiten des Berichtes übergehen, möge nur das Endurtheil der Commission hier Erwähnung finden. Die Beständigkeit der neuen Farbstoffe verleiht ihnen ein unbestreitbares Interesse und bei der Leichtigkeit, mit der sie sich fixiren lassen, ist wohl zu hoffen, dass sie Anwendung zum Färben gewisser einfacher Genres finden werden, von denen grosse Aechtheit verlangt wird. In Bezug auf ihre Verwendung in der Druckerei muss man sich dagegen reservirter aussprechen; ihre Nüancen sind zu wenig verschieden, als dass sich ihnen eine sehr ausgedehnte Verwendung voraus sagen liesse. Anders wäre es, wenn sich mit ihnen ein Schwarz herstellen liesse, denn wahrscheinlich würde dasselbe leicht ächter sein als Campechenschwarz, während es nicht den Uebelstand des Anilinschwarz besitzen würde, durch saure Dünste grün zu werden. Aufmerksam ist zu machen auf die Uebelstände, welche durch den Schwefelgehalt der Farbstoffe hervorgerufen werden können. Es wird zweckmässig sein, bei Anwendung derselben die Färbereiräume zu isoliren und stark zu ventiliren — und in den Druckereien ist Vorsicht nöthig bezüglich der gravirten Walzen und beim Dämpfen bezüglich der Farben, die Schwefelwasserstoff nicht vertragen. (Deutsche Ind.-Z. 1875. 134.)

**Hartglas betreffend.** Rich. Meusel in Geiersthal bei Waldendorf in Thüringen berichtet an den „Sprechsaal" (Organ für Porcellane, Glas- und Thonwaarenindustrie), dass er vor Kurzem in der Fabrik von Vidie in Pantin bei Paris vor dem Secretair und Syndicus der Gesellschaft „Céramique", P. Rivoire, die Beweise geliefert, dass seiner Erfindung, Glas zu härten in jeder Beziehung der Preis gebührt. Während die französischen Fabrikanten und speciell die Mitglieder obiger Gesellschaft ihren Landsmann de la Bastie es rundweg abgeschlagen haben, seine Methode zu acceptiren, wird heute in Frankreich bereits nach den Vorschriften von Meusel fabricirt. Binnen Kurzem werden ausführlichere Berichte, auch in Beziehung anderer Länder, gegeben werden können. Dieser Mittheilung ist ein Zeugniss von Rivoire beigefügt, welcher bescheinigt, dass Flaschen von gewöhnlicher Wandstärke, die nach Meusel's Verfahren fabricirt waren, einem Druck von 30 Atmosphären widerstanden haben und dass dabei nur der Metallverschluss der Flasche platzte. Eine andere Flasche, auf gewöhnliche Weise hergestellt und von demselben Material hielt bei doppelter Wandstärke nie einen grösseren Druck als 15 Atmosphären aus. (Sprechsaal 8. 110.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

July 24

№ 25. **Chemisches** 23. Juni 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Untersuchungen über die Eiweisskörper, von W. Knop. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 2. Allgemeine Chemie.

**Lecoq de Boisbaudran,** Ueber die *ungleiche Wirkung verschiedener isomorpher Substanzen auf ein und dieselbe übersättigte Lösung.* Man nimmt gewöhnlich an, dass die Krystallisation einer übersättigten Lösung durch Hinzufügung eines Krystalles irgend eines mit dem in der Lösung enthaltenen isomorphen Salzes in gleicher Weise bewirkt werde. Vf. hält indess die absolute Gleichheit der Wirkungen zweier Krystalle, die zwar die gleiche chemische Function und die gleiche geometrische Gestalt besitzen, aber nach Molecularvolumen, chemischer Zusammensetzung, Dichte und anderen Eigenschaften verschieden sind, für theoretisch unmöglich. Er nimmt an, dass zwei isomorphe Salze auf übersättigte Lösungen nur oberhalb einer gewissen Concentration gleich wirken, sich unterhalb dieser Grenze aber verschieden zeigen. Diese Annahme wurde durch folgende Versuche bestätigt. Am 4. Nov. 1868 wurde ein Oktaeder von Kaliumchromalaun, welcher mit einer ziemlich dicken Schicht von Aluminiumammoniakalaun überzogen war, in eine übersättigte Lösung des letzteren Salzes, welche man, um cubischen Alaun zu erhalten, basisch gemacht hatte, gebracht. Die Flüssigkeit wurde hierauf sehr langsam verdünnt entweder durch allmäligen Zusatz von Wasser oder durch Temperaturerhöhung. Es trat eine Erosion des Krystalles ein, die Kanten rundeten sich ab, besonders in der Nähe der Ecken, wo die cubischen Facetten ihre Regelmässigkeit und ihre scharfen Grenzen verloren. Endlich im Juli 1869 erschien das innere Oktaeder des Chromalauns im Mittelpunkte mehrerer der cubischen Facetten und trat trotz seiner grösseren Löslichkeit bald isolirt als ein Vorsprung von mehreren Millimeter Höhe heraus, wobei der Glanz der Flächen unverändert blieb. Später wurden dann die Kanten des inneren Oktaeders ihrer ganzen Länge nach und in vollständiger Reinheit blossgelegt. Der Chromalaun scheint sich hiernach nicht in wahrnehmbarer Menge in einer (basischen) Lösung von Aluminiumammoniakalaun zu lösen. (In einer einfach gesättigten, nicht basischen Lösung von Aluminiumammoniakalaun dagegen löst sich ein Krystall von Kaliumchromalaun; dies hat schon Deville beobachtet und Vf. wird auf diese Erscheinung später zurückkommen.) Der Chromalaun löst sich selbst dann nicht, oder wenigstens nicht merklich, wenn jene Lösung hinreichend verdünnt ist, um einen Aluminiumammoniakkrystall anzugreifen.

Die Lösung wurde hierauf allmälig concentrirt, und es bildete sich in Folge dessen auf den oktaedrischen Flächen ein Absatz von weissem Alaun. Dagegen setzte sich auf den Oktaederflächen des Chromalauns absolut nichts ab. Der Chromalaun wächst also nicht in einer Lösung, welche auf den oktaedrischen Flächen eines Aluminiumammoniakalauns Krystallsubstanz abscheidet, und hieraus folgt, dass die Wirkungen zweier isomorphen Substanzen von gleicher chemischer Function und gleicher geometrischer Gestalt auf eine und dieselbe Lösung nicht identisch sind. Bei den Erscheinungen der Lösung und der Krystallisation sind also das Molecularvolumen, die Dichte, die chemische Zusammensetzung, die relative Vertheilung der einfachen oder zusammengesetzten Atome im Molekül und alle übrigen sonst noch vorhandenen Unterschiede von besonderem Einfluss. Allgemein

kann man sagen, dass zwei Körper, welche nicht absolut identisch sind, auch niemals genau die gleichen physikalischen und chemischen Reactionen geben, so nahe sie einander auch stehen. Der Uebergang einer Substanz aus einem Aggregatzustande in den anderen erfährt einen gewissen Widerstand, welcher bewirkt, dass zwischen derjenigen Concentration, bei welcher ein Krystall oder eine Krystallfläche sich zu lösen aufhört, und derjenigen, bei der dieser Krystall oder diese Fläche sich zu lösen beginnt, eine Grenzscheide existirt, welche weniger eng ist, als man anzunehmen pflegt.

Der Versuch wurde nun so geleitet, dass beträchtliche Flächen des oktaedrischen Chromalauns blossgelegt waren. Nachher concentrirte man die Flüssigkeit wieder langsam. Es erfolgte eine Abscheidung von weissem Alaun in einer Dicke von 0,5 bis 0,6 Mmtr. Aber diese verbreitete sich durchaus nicht gleichmässig über den Chromalaun, sondern trat nur an einzelnen Stellen auf und dazwischen blieben ganze Flächentheile unbedeckt. Vf. hat schon früher (C. r. **68**. 1329) die Lösung eines Körpers „als diejenige Menge, welche das Lösungsmittel unter bestimmten physikalischen Bedingungen (Temperatur, Druck etc.) bei Gegenwart eines Ueberschusses des Körpers und zwar des Körpers allein aufnimmt, dessen Löslichkeit man bestimmen will", erklärt.

Man muss nach dem Obigen bei dieser Erscheinung noch Folgendes beachten: 1. den Sinn, in welchem die Concentration der Lösung nach dem Zusatze eines Ueberschusses der festen Substanz sich ändert (Entstehung einer übersättigten Lösung oder Sättigung einer verdünnten Lösung); 2. das System der Flächen, auf welches sich die Löslichkeit bezieht, und 3. die isomorphe Species, welche man anwendet. (C. r. **80**. 888.)

## 3. Anorganische Chemie.

**G. Salet,** Ueber die Bildung von *Jodsäure in jodhaltenden Flammen.* Wenn man in einer Wasserstoffflamme Jod verdampft, so färbt sich die äussere Hülle grün und giebt ein besonderes Spectrum, welches jedoch nicht das Spectrum des freien Jods ist. Vf. hat die die Färbung verursachende Verbindung aus der Flamme zu extrahiren gesucht und dies in folgender Weise erreicht. Eine aus einer Platinspitze brennende, durch Jod gefärbte Wasserstoffflamme wurde von einem spiralig gewundenen 1 Mtr. weiten Platinrohre so umgeben, dass das Innere der Spiraale die Flamme dicht umschloss. Ein Strom kalten Wassers wurde durch das Platinrohr geleitet und dieses wirkte wie eine umgekehrte Kühlröhre, indem sich an seiner Oberfläche die aus der Flamme entweichenden Wasserdämpfe niederschlugen. Das condensirte Gas sammelte man in einem Kölbchen auf. Nach Verlauf einer Viertelstunde hatte man hiervon eine genügende Menge, um die nöthigen Proben anzustellen. Es ergab sich die Anwesenheit von Jodsäure. Obwohl die Jodsäure sich bei 300° bereits zersetzt, vermag sie sich doch, wie dieser Versuch zeigt, bei einer sehr viel höheren Temperatur unter dem Einflusse des jedenfalls activen Sauerstoffs, der in der oxydirenden Zone der Flamme vorhanden ist, zu bilden: Das Sauerstoffmolekül wird zerrissen, das eine Atom verbindet sich mit dem Wasserstoff, das andere bleibt einen Augenblick frei und kann dann mit benachbarten Molekülen Verbindungen eingehen und so zur Entstehung von Ozon, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd oder auch von Schwefelsäure und Jodsäure Veranlassung geben, wenn Schwefel oder Jod in der Flamme vorhanden sind (C. r. **80**. 884.)

**D. Mendelejeff,** Ueber die *Hydrate des Chlornatriums.* Guthrie hat vor Kurzem (Philos. Mag. 1875 No. 1) ein Hydrat $NaCl+10H_2O$ erwähnt, welches Vf., wie er angiebt, bereits im J. 1868 entdeckt hat, indem er eine Lösung der Zusammensetzung $NaCl+10H_2O$ bei $-25°$ vollständig gefrieren liess. Wurde eine stärkere Lösung genommen, so bildete sich ein Hydrat von der Formel $NaCl+2H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **8**. 540.)

**L. Troost** und **P. Hautefeuille,** Ueber das *manganhaltige Roheisen.* Das manganhaltige Roheisen (Spiegeleisen) zeigt bei seinem Ausflusse aus dem Herde des Hohofens besondere Erscheinungen, durch welche es sich von dem gewöhnlichen Roheisen unterscheidet. Während letzteres beim Abstiche unter lebhaftem Funkensprühen in die Kanäle fliesst und nur einzelne Gasblasen während des Erstarrens ausstösst, weicht aus dem manganhaltigen Eisen vom Augenblicke des Abstiches an bis zur Erstarrung eine so grosse Menge brennbaren Gases, dass ein förmlicher Gasschleier auf dem flüssigen Metalle liegt; bei der Erstarrung entweichen dann noch sehr reichliche Mengen Gas. Der Gasschleier und die Gasausbrüche brennen wie Wasserstoffgas. Sie zeigen durchaus nicht die Eigenschaften des brennenden Kohlenoxydes. Man kann diese Erscheinung im Kleinen leicht reproduciren. In einem Flammenofen aus Kalk, wie er zur Schmelzung des Platins dient und dessen Sohle vorher durch das Leuchtgassauerstoffgebläse rothglühend gemacht worden ist, trägt man stückweise ungefähr 200 Grm. Spiegeleisen ein und lässt die Reductionsflamme darauf wirken. Sobald die Schmelzung vollendet ist, fügt man dem sehr heissen Metallbade noch 100 Grm. Spiegeleisen hinzu, welches sich rasch löst. Entfernt man dann die Decke des sehr heissen und sehr flüssigen Bades, so erscheint es glänzend blank wie Silber und ist von einer leichten, kaum leuchtenden Flamme bedeckt, welche man sehr gut beobachten

kann, wenn man das Auge in der Höhe des Metallspiegels hält. Von Zeit zu Zeit entweichen einzelne Gasblasen, welche die Oberfläche durchbrechen und deren Flamme sich durchaus nicht von der des brennenden Gasschleiers unterscheidet, welcher einige Millimtr. über dem geschmolzenen Metalle liegt. Im Augenblicke der Erstarrung beobachtet man ein lebhaftes Spratzen unter Entwickelung reichlicher Mengen Wasserstoff.

Das manganhaltige Eisen hält auch noch nach dem Erstarren eine weit grössere Menge Wasserstoff zurück als das gewöhnliche Roheisen. Als Vf. ungefähr 500 Grm. von jedem im Vacuum auf 800° erhitzte und die extrahirten Gase untersuchte, wurden folgende Resultate erhalten:

| | Roheisen | Spiegeleisen |
|---|---|---|
| Kohlensäure | 0,6 | 0,0 |
| Kohlenoxyd | 2,8 | 0,0 |
| Wasserstoff | 12,3 | 27,0 |
| Stickstoff | 1,0 | 2,5 |
| | 16,7 | 29,5 |

Das kohlenstoffhaltige Mangan, welches man durch Reduction seines Oxydes mittels Kohle im Kalktiegel erhält, absorbirt, sobald man es im Wasserstoffstrome zur Rothgluth erhitzt, eine grössere Menge dieses Gases als gewöhnliches Eisen von gleichem Kohlenstoffgehalte. Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass die Gegenwart von Mangan im Roheisen die Lösungsfähigkeit desselben für Wasserstoff beträchtlich erhöht, die für Kohlenoxyd dagegen vermindert oder ganz und gar aufhebt. (C. r. **80**. 909.)

**P. Schützenberger** und **A. Bourgeois**, Untersuchungen über den *Kohlenstoff des weissen Roheisens*. Mehrere Physiologen nehmen an, dass der Kohlenstoff, welcher durch Zersetzung der Kohlensäure in den grünen Theilen der Pflanze unter dem Einflusse des Sonnenlichtes frei wird, sich in statu nascendi mit Wasser zu einem Kohlehydrate verbindet, welches dann durch weitere Umwandlungen die Bestandtheile der Gewächse giebt. Diese Theorie würde eine wesentliche Stütze erhalten, wenn es möglich wäre, den Kohlenstoff aus einer Verbindung bei niedriger Temperatur abzuscheiden und dann seine Verbindungsfähigkeit mit Wasser zu constatiren. Zu Versuchen dieser Art eignen sich allein die metallischen Carbüre und besonders das Roheisen. Obwohl man nun den Kohlenstoff des Eisens nicht wohl mit dem der Kohlensäure in Analogie stellen kann, so erscheint es doch interessant, zu versuchen, unter welcher Form die Abscheidung des Kohlenstoffes aus dem Eisen erfolgt, wenn man dabei jede Temperaturerhöhung vermeidet. Durch Behandlung von Gusseisen mit Jod u. Wasser erhielt schon Eggertz einen kohligen Rückstand, welcher bei 100° getrocknet aus 59,69 Kohlenstoff, 22,50 Wasser und 16,0 Jod bestand. Dies zeigt mit Evidenz, dass der nascirende Kohlenstoff sich mit Wasser vereinigen kann; aber die gleichzeitige Gegenwart von Jod macht die Erscheinung complicirt und beeinträchtigt die Schlussfolgerungen, die man daraus ziehen kann. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, haben die Vff. die Versuche in folgender Weise modificirt.

Gröblich gepulvertes weisses Gusseisen wurde in der Kälte mit einer hinreichenden Menge einer Kupfervitriollösung übergossen, das abgeschiedene kohlehaltige Kupfer gewaschen und wiederum in der Kälte mit einer mässig gesättigten Lösung von Eisenchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure bedeckt. Das Kupfer löst sich darin sehr schnell und es bleibt eine pulverige braunschwarze Masse, welche, mit Wasser und Salzsäure gewaschen und bei 100° getrocknet bei der Analyse folgende procentische Zusammensetzung hatte:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 64,00 |
| Wasser | 26,1 |
| Kieselhaltige Asche | 8,1 |
| Nicht bestimmte Substanzen | 1,8 |

100 Grm. dieses Roheisens lieferten in Mittel 7,135 Grm. dieses so zusammengesetzten Niederschlages. Das Gewicht des krystallisirten Graphits wurde besonders bestimmt und ergab 1,2 p. c. des kohligen Rückstandes und die Bestimmung des chemisch gebundenen Kohlenstoffs nach dem Verfahren von Boussingault lieferte 63,1 p. c. desselben Rückstandes. Die Summe des Graphits und des chemisch gebundenen Kohlenstoffs ist gleich 64,3, eine Zahl, die der oben durch Verbrennung erhaltenen 64,00 sehr nahe steht. Man kann daher annehmen, dass, wenn man von dem Silicium und den verunreinigenden Substanzen (1, 8 p.c.) absieht, der kohlige Rückstand ein Kohlehydrat ist, welches der Zusammensetzung $C_{11}(H_2O)_2$ entspricht. Dieses Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasser zeigte sich unter Anwendung verschiedener Eisensorten constant; es ist dasselbe, welches auch Eggertz in seiner jodhaltigen Verbindung fand. Die Vff. nennen das Product *Graphithydrat* und betrachten es als der Reihe der Graphitsäure ($C_4H_4O_5$, oder $Gr_4H_4O_5$) Brodie, sowie dem Hydrographitoxyd von Berthelot nahestehend.* Bei 250° giebt es sein Wasser rasch ab, ohne sich aufzublähen. Von gewöhnlicher Salpetersäure wird es in der Wärme lebhaft angegriffen und geht unter Entwicklung rother Dämpfe in eine rothbraune, amorphe, in Salpetersäure lösliche, in Alkohol, Alkalien, Ammoniak und in reinem Wasser ebenfalls lösliche, aber daraus durch Hinzufügung neutraler Salze

* Brodie nimmt an, dass in den Graphitderivaten der Kohlenstoff mit dem Atomgewichte 33 = Gr($Gr_4 = C_6$) vorhanden ist.

fällbare Substanz über. Die ammoniakalische Lösung gab, nachdem man das überschüssige Ammoniak durch Sieden entfernt hatte, nach Zusatz von Metallsalzen hellbraune Verbindungen. Die Zusammensetzung dieses Nitroproductes ist im Mittel 52,27 C, 3,52 H und 2, 76 N. Im Rohre erhitzt zersetzt es sich unter Entwicklung eines Geruchs nach Blausäure und hinterlässt einen schwarzen Rückstand, welcher durch Salpetersäure wiederum in ein braunes Product verwandelt wird. Die obigen Zahlen führen zu der Formel $C_{22}H_{17}(NO_2)O_{11}$ oder $Gr_8H_{17}(NO_2)O_{11}$. Die Vff. schlagen dafür den Namen *Nitrographitoinsäure* vor und glauben, dass dieselbe mit derjenigen Substanz identisch ist, welche Eggertz durch Einwirkung von Salpetersäure erhielt. Die Vff. glauben auf diese Versuchsresultate eine sehr einfache und leicht ausführbare Methode zur *Bestimmung des gebundenen und graphitischen Kohlenstoffs im Gusseisen* gründen zu können. Verdampft man die Salpetersäurelösung des Graphithydrates im Wasserbade zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Alkohol auf, so löst sich Nitrographitoinsäure und es bleibt ein Rest von Kieselsäure und krystallischem Graphite. (C. r. **80**. 911.)

**Boussingault**, Ueber die Grenze der *Kohlung des Eisens*. (C. r. **80**. 850.)

**J. A. Norblad**, Ueber einige *Salze der Vanadinsäure*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23**. 66.)

## 4. Organische Chemie.

**L. Herny**, Ueber das *Tetramethylallen*, einen neuen Kohlenwasserstoff, $C_7H_{12}$. Dieser wurde aus Isobutyron, $C_7H_{14}O = (CH_3)_2 = CH - CO - CH = (CH_3)_2$ erhalten, indem man dasselbe durch Sieden mit HCl in $C_7H_{13}Cl$ und letzteres durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung in $C_7H_{12}$ umwandelte. Das Tetramethylallen ist eine farblose, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei etwa 70° siedet. Es giebt Additionsproducte mit Brom, ist nicht acetylenartig und besitzt die Structurformel $(CH_3)_2 = C = C = C = (CH_3)_2$. Verf. geht bei dieser Gelegenheit auf eine von ihm veräffentlichte Classificationsmethode der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-2}$ ein, die sich auf die innere Structur derselben gründet. In Bezug hierauf ist auf das Orginal zu verweisen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 400.)

**Osipoff**, Ueber die Entwicklung von *Schwefelsäure auf Amylen*. Verdünnte Schwefelsäure (2 Vol. $H_2SO_4$, 1 Vol. $H_2O$, spec. Gew. 1,67° bei 20°) wurde vorsichtig mit Amylen (Siedep. 32 — 40°) gemischt. Der hierbei erhaltene Alkohol siedet bei 96—97°. Farblose Flüssigkeit, nach Campher und Bittermandelöl riechend. Das daraus bereitete Jodür siedet bei 115 bis 120°. Der Alkohol krystallisirt bei —30°. Eine in dieselbe Kältemischung gestellte Probe von Amylenhydrat krystallisirte nicht. Aus diesen Reactionen schliesst der Verf., dass er es mit dem Dimethyläthylcarbinol Popoff's zu thun habe. Darauf nahm Verf. ein Gemisch von 2 Thl. $H_2SO_4$ und 1 Thl. $H_2O$ (spec. Gew. bei 20° = 1,545°). Bei Behandlung des Amylens auf dieselbe Weise erhielt er einen Alkohol, der bei 102—103° siedet, sein Jodür bei 125—127°. Dieser Alkohol krystallisirt nicht bei 30°. Er hatte also das Amylenhydrat von Würtz erhalten. Diese Resultate erklärt Verf. dadurch, dass er für das Amylen die von Flavitzky gegebene Formel adoptirt $C<^{(CH_3)_2}_{CH\,.\,C_2H_5}$, oder dass das käufliche Amylen aus zwei isomeren Verbindungen besteht, von denen sich jede derselben anders zu $H_2SO_4$ verhält. (Ber. Chem. Ges. **8**. 542.)

**A. Zeller** und **G. Hüfner**, Ueber eine einfache *Darstellungsweise des Glykols*. Die Vff. haben die von ihnen schon früher beschriebene Methode (C.-Bl. 1874. 740) mehrmals in Anwendung gebracht, und als Resultat aller Versuche hat sich herausgestellt, dass der Process am raschesten und für die Ausbeute an Glykol am vortheilhaftesten verläuft, wenn man gleiche Moleküle Aethylenbromid und kohlensaures Kali mit einer grösseren Menge von Wasser als zur Lösung des Salzes nothwendig ist, am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Auf 188 Grm. Aethylenbromid und 138 Grm. kohlensaures Kali nimmt man zweckmässig nicht weniger als ein volles Liter Wasser. Bei Berücksichtigung gerade dieses letzteren Momentes, einer gehörigen Verdünnung der Salzlösung, verläuft die Reaction nicht allein viel rascher, sondern man vermeidet auch am ehesten den Eintritt von Reactionen, die eine Bildung der unangenehm riechenden Bromsubstitutionsproducte des Aethylens zur Folge haben. Nach beendeter Reaction giesst man die Flüssigkeit, so lange sie noch warm ist, in eine Schale und dampft sie vorsichtig im Wasserbade ein, so weit, bis sich reichliche Salzmassen auszuscheiden beginnen. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird dann die breiige Masse auf's Filter gebracht und dort noch so oft wie möglich unter Anwendung der Bunsen'schen Pumpe mit absolutem Alkohol ausgewaschen, in welchem der Glykol löslich ist. Die durch's Filter gelaufene Flüssigkeit wird nun sofort auf dem Oelbade destillirt und die Destillation so lange fortgesetzt, bis nur noch eine trockne, in der Regel etwas braun gewordene Salzmasse zurückbleibt. Das Quecksilber des Thermometers kann während dem bis auf 250° steigen. Den reinen Glykol gewinnt man durch fractionirte Destillation aus demjenigen Theile des Destillates, der von 180° an übergeht: aber auch aus der Portion, welche zwischen 110° und 180° destillirt, lässt sich nach erneu-

erter Concentration derselben auf dem Wasserbade noch eine beträchtliche Quantität von Glykol gewinnen. Nach der eben beschriebenen Methode haben die Vff. von je 188 Grm. Aethylenbromid durchschnittlich 33 Grm. Glykol erhalten, d. h. also etwas über 53 p. c. der theoretischen Ausbeute; in einzelnen Fällen aber sogar 38 Grm., das sind über 61 p. c., eine Zahl, die alle nach den früheren Methoden gewonnenen um ein Bedeutendes, selbst die nach Würtz's Verfahren erhaltene, um mehr als die Hälfte übertrifft.

Wie das Aethylenbromid, so lässt sich auch das Aethylenchlorid zur Glykolbereitung nach diesem Verfahren benutzen. Ein vorläufiger Versuch, angestellt mit 40 Grm. des Chlorides und mit 56 Grm. trocknen kohlensauren Kalis, gelöst in 400 C.-C. Wasser, ergab z. B. ohne Weiteres über 12 Grm. reinen Glykol, also gleichfalls ungefähr 50 p. c. der theoretischen Ausbeute. Aber das Chlor sitzt fester als das Brom. Anstatt nach wenigen Stunden war das Aethylenchlorid erst nach dreitägigem Kochen verschwunden. Sonst dürfte sich aber das Chlorid wegen seines grösseren Procentgehaltes an Aethylen bedeutend vor der Bromverbindung empfehlen. (J. prakt. Chem. [N. F.] **11**. 229.)

**Ad. Claus und Kühtze,** Ueber *Schwefelverbindungen der Isopropylreihe.* Die Vff. ergänzen zunächst die frühere Mittheilung über den Thioisopropylalkohol (C.-Bl. 1872. 642) dahin, dass derselbe aus dem Isopropyljodid in reichlicher Menge erhalten wird, wenn man das letztere mit wässriger Kaliumsulphydratlösung unter Zusatz von etwas Alkohol behandelt, als wenn man, wie früher angegeben, eine alkoholische Kalilösung, die mit $SH_2$ gesättigt ist, verwendet. In letzterem Falle erhält man, wie Claus damals hervorhob, neben dem Thioalkohol immer bedeutende Mengen eines höher siedenden Productes, welches die Vff. jetzt als *Isopropylsulphid* erkannt haben. Der Thiopropylalkohol ist leichter als Wasser und darin etwas löslich; mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Durch Oxydation mit Chromsäure wurde eine Verbindung $C_3H_8S$ erhalten, die bei 165—170° siedet und nach dem Vf. unzweifelhaft identisch mit dem Duplothioaceton von Wislicenus (Jahresber. 186I. 514) ist; derselbe geht bei Behandlung mit Salpetersäure in Isopropylsulphonsäure über.

Das *Isopropylsulphid* $(C_3H_7)_2S$ siedet bei 116—120°, giebt beim Behandeln mit Salpetersäure ebenfalls Isopropylsulphonsäure; daneben beträchtliche Mengen von Oxalsäure. (Ber. Chem. Ges. **8**. 532.)

**E. Drechsel,** Ueber *Cyanamid.* Im Verlaufe einer grösseren Reihe von Versuchen über Cyanamid ist Vf. zu mehreren, nicht uninteressanten Resultaten gekommen, die er als vorläufige Mittheilung kurz veröffentlicht. 1. Harnstoff spaltet sich beim Erhitzen theilweise in Cyanamid und Wasser. 2. Ausser den bereits bekannten Metallderivaten des Cyanamids existiren noch $PbCyN$, ferner namentlich auch $NaHCyN$ und $KHCyN$. 3. Durch Erhitzen geht Cyanamid nicht in Melamin über, sondern nur in *Dicyandiamid*, welches meistens in Melam und Ammoniak zerfällt. 4. Cyanamid vereinigt sich direct mit manchen Säuren, so mit Salzsäure zu der Verbindung $CyHN_2.2HCl$. Die Existenz dieser Verbindung, sowie ihre Zusammensetzung wurde von dem Vf. bereits in einer Abhandlung: Ueber eine neue Bildungsweise des *Trimethylphosphins* (C.-Bl. 1874, 597), erwähnt, wonach er die Priorität dieser Entdeckung gegenüber E. Mulder und Roorda Smit, welche diese Verbindung vor einiger Zeit ebenfalls dargestellt und beschrieben haben, in Anspruch nimmt. Auch $CyNH_3.2HBr$ existirt. 5. Wasserstoff in statu nascendi verwandelt Cyanamid in Methylamin. 6. Mit salpetrigsaurem Silberoxyd giebt Cyanamid zum Theil Cyansilber neben salpetersaurem Silberoxyd. 7. Natriumcyamid giebt mit Wasser carbaminsaures Natron, welches leicht weiter zerfällt in Harnstoff und kohlensaures Salz. 8. Durch Einwirkung von Natriumcyamid auf Monochloressigäther erhält man eine Säure: $C_5N_6H_8O_2$, die *Melidoessigsäure*, welche sich mit Säuren und auch mit salpetersaurem Silberoxyd zu schön krystallisirenden Verbindungen vereinigt. Sie ist eine Essigsäure, in deren Radical: $C_3N_6H_5$=Melamin—H eingetreten ist. Natriumcyamid ist ein ziemlich reactionsfähiger Körper, mit welchem Vf. auch noch andere Versuche hat anstellen lassen; so hat **Seidel** den *Cyamidokohlensäureäther* als farblosen Syrup erhalten, welcher sich bei stärkerem Erhitzen unter heftiger Reaction polymerisirt und fest wird, aber ohne Ammoniakentwicklung. Mit Wasser giebt der Aether unter Umständen Allophansäureäther. **Gerlich** ist mit der Untersuchung der Einwirkung von *Chlorbenzoyl auf Natriumcyamid* beschäftigt; die erhaltenen Producte sind ziemlich leicht veränderlich, und geben beim Erhitzen Benzonitril. Endlich lässt Vf. auch noch Versuche anstellen behufs Gewinnung einer *Melidopropionsäure*, welcher Arbeit sich **Schniewind** unterzogen hat; doch scheint die Einwirkung des Natriumcyamids auf Monochlorpropionsäureäther weniger gut in dem erwünschten Sinne zu verlaufen, als bei Anwendung von Monochloressigsäureäther. (J. prakt. Chem. [N.F.] **11**. 209.)

**E. Erlenmeyer** und **O. Sigel,** Ueber *Amidocaprylsäure.* (Anm. Chem. **176**. 341; C.-Bl. 1874. 391.)

**H. A. Kullhem,** Ueber das *Isononylamid.* Um zu untersuchen, ob dieser von dem Vf. schon früher (C.-Bl. 1874. 606) dargestellte Körper identisch oder isomer mit dem auf gewöhnliche Weise hergestellten Amid sei, hat derselbe auch letzteres dargestellt. Zu diesem Zwecke erhitzte er isononyls. Aethyläther und concentrirtes Ammoniak in einem zuge-

schmolzenen Glasrohre während drei Wochen auf 50—100° C.; der grössere Theil des Aethers ging dann in eine weisse krystallinische Masse über, welche nach Oeffnung des Glasrohres von dem noch anhängenden Aether durch Pressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Dieses Isononylamid zeigte sich als ein weisser, seideartig glänzender Körper, dem Aeussern nach ganz übereinstimmend mit dem obengenannten. Schwer löslich in kaltem Wasser, dagegen leichter in heissem, krystallisirt es in dünnen Blättchen. Alkohol und Aether lösen dasselbe leicht; sein Schmelzpunkt liegt jedoch bei 105° und muss man deshalb diese beiden Körper als isomere betrachten. (Ann. Chem. **176**. 308.)

**O. Billeter,** Ueber *organische Sulphocyanverbindungen*. Nachträglich bemerkt Vf. noch über das Rhodanphenyl (C.-Bl. 1875. 101), dass sich dasselbe mit Natriumamalgam ganz analog der von Hofmann für Rhodanäthyl angegebenen Gleichung zersetzt:

$$2C_6H_5.S.CN + Na_2 = 2NaCN + (C_6H_5S)_2$$

*Sulphocyannaphtyl*. β-Naphtalinsulphosäure wurde mit Fünffach Chlorphosphor in β-Naphthylsulphochlorid u. dieses mit Zinn u. Salzs. in β-Naphtylsulphhydrat übergeführt. Das aus letzterem in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat dargestellte Bleinaphtylmercaptid, $(C_{10}H_7S)_2Pb$, giebt mit gasförmigem Chlorcyan Chlorblei und β-Sulphocyannaphtyl:

$$(C_{10}H_7S)_2Pb + 2ClCN = PbCl_2 + 2C_{10}H_7S.CN.$$

Dasselbe bildet eine feste, schneeweisse, glänzende, geruchlose Masse, die bei 35° schmilzt und sich nicht unzersetzt destilliren lässt.

*Sulphocyanallyl*. Jodallyl wurde mit Kaliumsulphhydrat behandelt und das hierdurch entstehende Allylsulphhydrat in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat gefällt. Dieses Mercaptid wurde 12 Stunden lang mit einer wasserfreien ätherischen Lösung von Chlorcyan in Berührung gelassen und die vom Bodensatze abfiltrirte Lösung zur freiwilligen Verdunstung gebracht; man erhielt ein schwach gelblich gefärbtes Oel von eigenthumlichem, intensivem, jedoch nicht unangenehmem Geruche, welcher nicht entfernt an Senföl erinnert. Das so erhaltene Product besteht aus fast reinem Rhodanallyl. Durch blosses Erhitzen geht es in das isomere Senföl über. (Ber. Chem. Ges. **8**. 462.)

**A. Steiner,** Weiteres über die Wirkung des *Ammoniaks und substituirter Ammoniake auf Knallquecksilber*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 518.)

**E. Grimaux,** Untersuchungen über die *Ureide der Pyruvinsäure*. (Bull. soc. Chim Par. [N.S.] **23**. 49; C.-Bl. 1875. 19. 117.)

**C. Barfoed,** Ueber *Arabin*. Neubauer hat im Jahre 1854 (C.-Bl. 1854. 637) eine Untersuchung veröffentlicht, aus welcher hervorgeht: 1. dass Arabin, welches durch Fällung einer salzsäurehaltenden Lösung von arabischem Gummi mittels Weingeistes und durch wiederholte Behandlung des Niederschlages auf dieselbe Weise gereinigt ist, einen deutlichen sauren Charakter besitzt; 2. dass eine wässerige Lösung von vollkommen reinem Arabin nicht durch Weingeist allein gefällt wird, sondern erst, wenn ein wenig Salzsäure, Chlornatrium oder dergl. zugleich zugesetzt wird; 3. dass, während noch feuchtes Arabin in Wasser leicht löslich ist, es sich nach vollständigem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° nicht mehr darin auflöst, sondern nur zu einer froschlaichartigen Gallerte aufquillt, und 4. dass solches unlösliches Arabin sich durch Zusatz von alkalischen Stoffen wieder löst.

Vf. hat Veranlassung gehabt, diese Arbeit durchzugehen und muss die darin aufgeführten Resultate in allen wesentlichen Punkten bestätigen. In Bezug auf den dritten Punkt, den Uebergang des löslichen Arabins oder, wie Neubauer es später benennt, der *Arabinsäure* (Gummisäure) in die unlösliche Modification (jetzt gewöhnlich als *Metagummisäure* betrachtet) hat er ein abweichendes Verhalten beobachtet. Er hat nämlich gefunden, dass die Gummisäure bisweilen ohne Trocknen die erwähnte Veränderung erleidet und, was viel wichtiger ist, dass sie im Gegensatze dazu unter gewissen Umständen in einem Zustande erhalten werden kann, wo sie sich bei 100° trocknen lässt, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren, also ohne in Metagummisäure verwandelt zu werden. Eine Untersuchung dieses Verhaltens hat nun ergeben: 1. dass der Uebergang der löslichen Arabinsäure in unlösliche Arabinsäure (Metagummisäure) nicht von ihrer Reinheit und ihrem Trockenheitszustande allein bedingt ist, sondern auch von der Art, wie das verwendete Gummi behandelt worden ist. Er tritt leichter ein, wenn das Gummi in trocknem Zustande erwärmt gewesen ist, bevor es gelöst wurde, um mit Salzsäure und Alkohol weiter behandelt zu werden, und schwieriger, wenn das Gummi als Lösung lange gestanden hat oder erwärmt worden ist, bevor es weiter behandelt wurde, so dass 2. Gummisäure, die aus einer Gummilösung, die 24 Stdn. bei 100° gestanden hat, dargestellt ist, sogar ganz die von Neubauer nachgewiesene Eigenschaft der Arabinsäure fehlt: nicht bei 100° getrocknet werden zu können, ohne die Löslichkeit zu verlieren. Solches geschieht erst bei einer höheren Wärme (130°). 3. Solche Gummisäure (2) steht also im deutlicheren Gegensatze zu der Metagummisäure als die aus gewöhnlichem Gummi dargestellte Arabinsäure, welch letztere im Ganzen als ein bald weniger, bald mehr vorgerücktes Zwischenglied zwischen jenen beiden hervortritt. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **11**. 186.)

**Aug. Rautert**, Ueber die *Darstellung schneeweisser Salicylsäure* aus roher Salicylsäure. Vf. benutzt hierzu mit Vortheil den überhitzten Wasserdampf. Die Salicylsäure wird in einem geeigneten Paraffinbade auf 170° erhitzt, dann Wasserdampf, der bis auf diese Temperatur erhitzt ist, eingeleitet, so dass er über die Säure hinwegströmt. — Mit diesem Dampfe verflüchtigt sich die Salicylsäure und wird durch ein Kühlrohr in Form eines Breies condensirt. Diesen presst man ab, kocht ihn mit destillirtem Wasser behufs Umkrystallisation auf und erhält die Säure so in schönen absolut weissen Krystallen. (Ber. Chem. Ges. 8. 537.)

**Ferd. Tiemann**, Ueber *Vanillinsäure*. Das Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8$, ist ein Glykosid, welches durch Einwirkung von Emulsin unter Wasseraufnahme in Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$ und ein krystallisirtes Spaltungsproduct, $C_{10}H_{12}O_3$, zerfällt und bei fortgesetztem allmäligen Abbau nach einander Vanillin, $C_8H_8O_3$, und Protocatechusäurealdehyd giebt. Das Vanillin selbst ist, weil es mit Salzsäure erhitzt Chlormethyl und Protucatechusäurealdehyd giebt, als der Monomethyläther des Protocatechusäurealdehyds zu betrachten. Das Spaltungsproduct $C_{10}H_{12}O_3$ liefert bei der Digestion mit rauchender Jodwasserstoffsäure Methyl- und Aethyljodid und wird durch schmelzendes Kaliumhydrat in Protocatechusäure übergeführt. Deshalb ist es als der Methyläthyläther des Protocatechusäurealdehydes zu betrachten.

Vf. versuchte aus dem Vanillin (Vanillinaldehyd) auf directem Wege durch Oxydation die entsprechende Säure darzustellen. Doch blieben alle unter Anwendung der verschiedenartigsten Oxydationsmittel ausgeführten Versuche erfolglos. Dagegen gelang es, aus dem Coniferin die gesuchte Säure zu erhalten, indem man dieses mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung oxydirte. Versetzt man eine etwas erwärmte Lösung von 1 Thl. Coniferin in 30—40 Thln. Wasser mit einer Lösung von 2—3 Thln. Kaliumpermanganat in 60—90 Thln. Wasser, so scheidet sich sofort sehr voluminöses Mangansuperoxydhydrat ab, welches durch Filtriren und Auswaschen oder besser noch durch Coliren und Abpressen von der darüberstehenden, klaren und fast farblosen Flüssigkeit leicht getrennt werden kann. Die letztere wird auf etwa ein Fünftel ihres ursprünglichen Volums eingedampft und darauf mit Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bei dem Eindampfen zuerst gelb, später gelbroth; die Farbe verschwindet jedoch bei dem nachherigen Säurezusatz fast vollständig. Die angesäuerte Lösung erhält man 20—30 Minuten auf einer Temperatur von 60—70° C., lässt erkalten und schüttelt mit Aether. Dieser nimmt eine Säure auf, welche bei dem Verdunsten oder Abdestilliren des Aethers als blättrig krystallinische Masse meist von rein weisser, selten gelber oder gelbrother Farbe zurückbleibt. Dieselbe löst sich sehr leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Aether, schwer in kaltem und leichter in heissem Wasser und krystallisirt aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel beim Erkalten in durchscheinenden, glänzend weissen Nadeln. Dieselben besitzen einen schwachen Vanillegeruch, schmelzen bei 211—212° C (uncorr.) und sind unzersetzt sublimirbar. Beim Erhitzen tritt der Vanillegeruch stärker hervor. Die von der reinen Verbindung gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen beweisen, dass dieselbe nach der Formel $C_8H_8O_4$ zusammengesetzt ist. Diese Formel sowohl, als auch die Darstellungsweise und der charakteristische Geruch machen es zweifellos, dass man es hier mit der dem Vanillinaldehyd entsprechenden *Vanillinsäure* zu thun hat. Die Vanillinsäure giebt mit Eisenchlorid keinerlei Reaction. Lässt man ein Gemisch aus gleichen Thln. Salzsäure von 1,10 spec. Gew. und Wasser bei 150—160° C. im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden darauf einwirken, so wird sie in Chlormethyl und Protocatechusäure zerlegt, auch schmelzendes Kaliumhydrat führt sie in Protocatechusäure über. Die letztere wurde durch die Schmelzpunktbestimmung und die sehr empfindliche Eisenchlorid-Natriumcarbonat-Reaction identificirt. Die Vanillinsäure wird durch dieses Verhalten, wie dies von vorn herein nicht anders zu erwarten war, als *Monomethylprotocatechusäure*, $C_6H_3.OH.OCH_3.COOH$, festgestellt. Verschiedene Salze derselben wurden dargestellt. (Ber. Chem. Ges. 8. 509.)

**Ferd. Tiemann** u. **C. Reimer**, Versuche zur *Synthese der Vanillinsäure*. Da die Vanillinsäure der vorstehenden Mittheilung zufällig Monomethylprotocatechusäure ist, so versuchten die Vff. dieselbe durch partielle Methylirung der Protocatechusäure (Digeriren von 1 Mol. derselben mit 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl in zugeschmolzenem Rohre bei 140—150°, sowie nachheriges Verseifen des gebildeten Monomethylprotocatechusäuremethyläthers) darzustellen. Es wurde hierbei zwar eine Säure von der Zusammensetzung der Monomethylprotocatechusäure erhalten, doch erwies sich dieselbe vollständig verschieden von der Vanillinsäure. Dagegen gelang es, aus der Dimethylprotocatechusäure (Kolle, Graebe und Borgmann) durch Digestion derselben mit verdünnter Salzsäure einen Theil des Methyls als Chlormethyl abzuscheiden. Hierdurch wurden zwei Säuren erhalten, von denen die eine durchaus identisch mit der Vanillinsäure, die andere dagegen identisch mit der aus Protocatechusäure gewonnenen Monomethylprotocatechusäure war. Die Protocatechusäure kann je nach den verschiedenen synthetischen Darstellungsweisen als hydroxylirte Metaoxybenzoësäure oder als hydroxylirte Paraoxybenzoësäure aufgefasst werden. Ueberträgt man diese Auffassung auf die monomethylirten Protocatechusäuren, so erhellt

sofort, dass, je nachdem das Wasserstoffatom in der einen oder anderen Phenolhydroxylgruppe durch Methyl ersetzt wird, zwei verschiedene Monomethylprotocatechusäuren resultiren werden; die eine derselben muss man als hydroxylirte Metamethoxybenzoësäure, die andere als hydroxylirte Paramethoxybenzoësäure, d. h. als hydroxylirte Anissäure bezeichnen. Durch die obigen Versuche, aus denen zwei Monomethylprotocatechusäuren resultiren, wird diese theoretische Voraussetzung bestätigt. Welche von beiden die Vanillinsäure ist, darüber sollen weitere Versuche entscheiden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 513.)

**Ferd. Tiemann** und **C. Reimer**, Ueber *Zuckervanillinsäure*, ein neues Glykosid. Behufs Darstellung der Vanillinsäure aus Coniferin soll man die mit Kaliumpermanganat oxydirte Coniferinlösung nach dem Ansäuern 20—30 Minuten lang erhitzen, da man sonst eine nur unbedeutende Ausbeute an Säure erhält. Die Ursache hiervon liegt darin, dass aus dem Coniferin durch Kaliumpermanganat nicht sofort Vanillinsäure, sondern ein Glykosid derselben entsteht, welches dann beim Kochen mit Säure erst in Vanillinsäure zerfällt. Man kann dieses Glykosid isoliren, wenn man die oxydirte Coniferinlösung auf ein geringes Volumen eindampft und dann rasch abkühlt, wobei die ganze Masse zu einem Krystallbreie erstarrt. Die durch Absaugen getrennten und getrockneten Krystalle sind im reinen Zustande geruchlos, schmelzen wie die Vanillinsäure bei 211—212° (uncorr.), sind jedoch nicht unzersetzt sublimirbar, sondern geben unter Bräunung Vanillinsäure, welche durch ihren Geruch etc. leicht erkannt wird. Ebenso zerfallen sie durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Schwefels. u. Salzs., endlich durch mehrstünd. Einwirkung von Emulsin in Vanillinsäure und Traubenzucker. Diesem Verhalten gemäss nennen die Vff. die neue Verbindung, welche die Formel $C_{14}H_{18}O_9$ besitzt, *Zuckervanillinsäure*. Dieselbe ist gleich Vanillinsäure $C_8H_8O_4$ + Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ — Wasser $H_2O$. Sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Ihre Salze sind mit Ausnahme des Bleisalzes leicht löslich in Wasser.

Das Verhalten des Coniferins bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist insofern auffallend, als nicht die im freien Zustande so leicht veränderliche Zuckergruppe, sondern der im isolirten Zustande weit beständigere Atomencomplex zuerst angegriffen wird. Die Vff. versuchten, ob andere Glykoside ein ähnliches Verhalten zeigen. Eine Lösung von *Salicin* wurde mit Chamäleon behandelt und eine Flüssigkeit erhalten, welche die Kupferlösung nicht im Geringsten reducirt und auch beim Versetzen mit verdünnten Mineralsäuren in der Kälte keine Salicylsäure abschied. Erhitzte man dieselbe aber nach dem Ansäuern einige Minuten, so krystallisirte nach dem Erkalten Salicylsäure heraus und die davon abfiltrirte Lösung gab eine starke Zuckerreaction. Sonach zeigt also das Salicin ein dem Coniferin ganz ähnliches Verhalten. Die Vff. wollen noch andere Glykoside nach dieser Richtung hin untersuchen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 515.)

**Ad. Claus** und **Willgerodt**, Zur Kenntniss des *Oxyanthrachinons und des Alizarins*. Die Vff. theilen zunächst mit, dass das von ihnen vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 195) erwähnte Dioxychinon des Chrysens (*Chrysezarin*) nichts Anderes als Oxyanthrachinon war. Dann geben sie an, dass der Schmelzpunkt des letzteren bei 323° und der des Alizarins, abweichend von allen bisherigen Beobachtungen, bei 289—290° gefunden wurde. (Ber. Chem. Ges. **8**. 530.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Fr. Bente**, Ueber die *Constitution des Tannen- und Pappelholzes*. Erdmann betrachtet die Holzsubstanz als eine complicirte Verbindung dreier Gruppen und zwar einer zuckerbildenden, einer aromatischen und einer Cellulosegruppe. Zu dieser Annahme gelangte er dadurch, dass sich das gereinigte Tannenholz mit Salzsäure in Traubenzucker und einen Rückstand spalten lässt, der beim Schmelzen mit Kalihydrat Brenzkatechinkörper, mithin der aromatischen Reihe angehörige Körper liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure aber Cellulose hinterlässt, welch letztere auf gleiche Weise mit Kalihydrat behandelt keine Brenzkatechinkörper mehr liefert. Mit Rücksicht auf dieses Verhalten glaubt Erdmann das gereinigte Tannenholz als chemische Verbindung ansehen zu dürfen, welche er *Glykolignose* nennt und der er die Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$ giebt. Andrerseits behauptet er, dass diese beim Behandeln mit einer Salzsäure von bestimmter Concentration sich quantitativ spalte in Traubenzucker und eine neue von ihm *Lignose* genannte Verbindung, welcher die Formel $C_{16}H_{26}O_{11}$ zukomme. — Vf. hat diese Angaben einer Prüfung unterworfen. Er reinigte geschliffenes Tannenholz durch Auskochen mit verdünnter Essigsäure und nachfolgendes Ausziehen mit heissem Wasser, Alkohol und Aether. Das trockne Product ist die sogenannte Glykolignose Erdmann's und die Elementaranalyse gab Zahlen, welche mit den von Erdmann gefundenen übereinstimmten (48,04 C, 6,64 H und 45,32 O). Als er aber ganz nach Erdmann's Angaben die Glykolignose mit Salzsäure behandelte, um daraus Lignose zu erhalten, erhielt er nicht, wie Erdmann, 60—65 p. c. Rückstand, sondern im Durchschnitt 70,025 p. c., wonach die von Erdmann für diese Zersetzung aufgestellte Formel nicht passt.

Dagegen erhielt er in Uebereinstimmung mit Erdmann beim Schmelzen der sogenannten Lignose mit Kalihydrat brenzkatechinähnliche Körper, ausserdem Bernsteinsäure und, wie zu erwarten war, Oxalsäure. Zu bemerken ist, dass die Ausbeute an Brenzkatechinkörpern eine ziemlich geringe und deshalb nur schwierig festzustellen war, ob dieselben Protocatechusäure enthalten. Nach den qualitativen Prüfungen ist die Gegenwart derselben zu folgern. Allein wegen der geringen Menge konnte keine genügende Reinigung vorgenommen werden und der Schmelzpunkt der Säure lag daher niedriger als bei der reinen Säure Er wurde bei 168° gefunden, während die reine Säure bei 199° schmilzt. Durch weitere Versuche hofft Vf., die Identität dieses Körpers mit der Protocatechusäure sicher darthun zu können. Soviel dürfte indess schon jetzt gewiss sein, dass sich der aromatischen Reihe angehörige Körper neben Traubenzucker und Cellulose ausser den genannten organischen Säuren aus dem Holze erhalten lassen. Ob man aber trotzdem und trotz der durch die Elementaranalyse gefundenen auf die Glykolignose gut passenden Werthe das gereinigte Tannenholz als rein chemische Verbindung auffassen und mit einem chemischen Namen belegen darf, lässt Vf. dahingestellt sein. (Ber. Chem. Ges. **8**. 476.)

**O. Hesse**, Bemerkung über die *Ditarinde* Ann. Chem. **176**. 326.)

**J. Tropp**, Ueber den *Campher des Ledum palustre*. Etwa 1000 Pfund der Blätter dieses in der Umgegend Petersburgs wachsenden Gesträuches werden mit Wasser gekocht und die übergehenden Dämpfe condensirt. Vf. erhielt ein Oel, das sich an der Luft sehr bald in eine krystallinische Masse verwandelt. In Wasser ist diese Substanz fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt sie in schönen, prismatischen Krystallen. Ein Tropfen $HNO_3$ und $H_2SO_4$ geben eine dunkelviolette Färbung. Cl, Br, J verändern das Oel in eine schwarze Masse. Beim Kochen des Oeles mit $HNO_3$ (spec. Gewicht 1.35) erhielt der Vf. orangefarbene Krystalle. (Ber. Chem. Ges. **8**. 542.)

**R. Maly**, Ueber die *chemische Zusammensetzung und physiologische Bedeutung der Peptone*. Aus den Analysen verschiedener Peptone geht Folgendes hervor: Unter Pepton ist eine Substanz zu verstehen, die nicht ein Gemenge von Spaltungsproducten der eiweissartigen Muttersubstanz, sondern die im Wesentlichen einheitlicher Natur ist und die durch Alkohol in Fractionen von völlig oder fast völlig gleichen Eigenschaften und ditto Zusammensetzung zerlegt werden kann*). Das Pepton unterscheidet sich in seiner Elementarzusammensetzung nur wenig von der Muttersubstanz (dem Fibrin) keineswegs so weit, dass es als ein durch weitergehende Veränderung entstandenes Zersetzungsproduct aufzufassen ist. Wahrscheinlich wird dadurch ferner, dass das Pepton noch ein Körper ist von nahe derselben Moleculargewichtsgrösse als das Eiweiss im weiteren Sinne, und dass es vielleicht nur die Elemente des Wassers sind, die es mehr als Eiweiss enthält; dafür liesse sich das Minus im Kohlenstoff- und im Stickstoffgehalt gegenüber der Muttersubstanz anführen: Fibrin 52,51 C, 17,34 N, Fibrinpepton 51,40 C, 17,13 N.

Ueber die diesen Schlussfolgerungen zu Grunde liegenden Versuche sowie über die Frage nach der physiologischen Bedeutung der Peptone ist auf die sehr ausführliche Originalabhandlung zu verweisen. (J prakt. Chem. [N. F.] **11**. 97.)

**Musculus** und **de Mermé**, Ueber einen *neuen Körper*, welcher nach dem Genuss von Chloralhydrat *im Harn* auftritt. Diesen Körper beschreiben die Vff. als eine Säure, welche im freien Zustande in Form grosser, in ihrem Aeussern dem Tyrosin ähnlicher Krystalle auftritt. Dieselben haben die Zusammensetzung 31,60 C, 4,36 H und 26,70 Cl. Die Säure krystallisirt nur dann gut, wenn sie vollkommen frei von stickstoffhaltigen Verbindungen ist, sie ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol, wenig löslich in alkoholhaltigem Aether und fast unlöslich in reinem Aether; sie röthet Lackmus stark und zersetzt die Carbonate lebhaft. Durch Essigsäure wird sie aus ihren Verbindungen nicht verdrängt. Bei Siedehitze reducirt sie die alkalischen Lösungen von Kupfer und Wismuth sowie die Silbersalze; sie entfärbt die Indigschwefelsäure und dreht sowohl in freiem Zustande wie auch mit Kali verbunden, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Die Salze des Kaliums, Natriums und Kupfers sind krystallinisch, das Bariumsalz dagegen amorph; alle sind löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol; ein unlösliches Bleisalz wurde erhalten durch Versetzen der Säurelösung mit basisch essigs. Blei. Auf 100° erwärmt färbt sich die Säure gelb und zersetzt sich rasch. Mit Kalilösung erhitzt giebt sie eine braune Flüssigkeit unter Entwickelung eines caramelartigen Geruches; dabei entsteht Chlorkalium. Die Vff. sind der Ansicht, dass die Säure durch Verbindung von Chloral oder eines Restes desselben mit einem organischen Theil des Harns entsteht und nennen dieselbe *Urochloralsäure*. Sie betrachten hiernach das Chloral als zu denjenigen Körpern gehörig, welche sich im Organismus mit einem Producte desselben verbinden und unter solcher Form mit dem Urin wieder austreten. (C. r. **80**. 958.)

*Bezüglich der Pepsinpeptone kann demnach die von Huppert (und Hofmeister) C.-Bl. 1874. 8. für die Pankreaspeptone gemachte Behauptung nicht gelten. Wahrscheinlich ist aber bei Huppert's Versuchen die Dauer der Verdauung über die für die Bildung der Peptone nöthige Zeit hinaus fortgesetzt worden.

**A. Joannon,** Ueber ein neues Verfahren zur *Entsalzung der salzigen Bodenflächen* im mittägigen Frankreich. An der Küste des Mittelmeeres finden sich im südlichen Frankreich weite Flächen, die wegen ihres grossen Salzgehaltes unfruchtbar sind. Während in Holland oder im nördlichen Frankreich die dem Ocean abgewonnenen Landstriche bald culturfähig werden, liegen jene Territorien im Delta der Rhone, welche Tausende von Hectaren einnehmen, obwohl sie Jahrhunderte lang durch das Regenwasser und die Ueberschwemmungen der Rhone ausgewaschen werden, immer noch mit ihrem ursprünglichen Salzgehalte da. Verschiedene Versuche sind gemacht, um diese Ländereien für die Cultur nutzbar zu machen, doch ohne Erfolg. Vf. beschreibt ein Verfahren, welches er seit mehreren Jahren durchaus erfolgreich in Anwendung gebracht hat. Dasselbe besteht einfach darin, dass man ein begrenztes Flächenstück drainirt, mit Abzugsgräben versieht und dann mehrere Monate lang unter Wasser setzt. Nach dem Ablaufen des Wasser ist der Boden seines überschüssigen Salzgehaltes beraubt und culturfähig geworden. (C. r. **80**. 891.)

## 7. Analytische Chemie.

**Stolba,** Ueber das *Rothholz als Indicator bei maassanalytischen Operationen*. Im Gegensatz zu den Angaben der meisten Werke über Titriranalyse ist Vf. auf Grundlage mehrjähriger Erfahrung zu dem Resultate gelangt, dass wir im Rothholze einen ganz ausgezeichneten Indicator für gewisse acidimetrische und alkalimetrische Bestimmungen besitzen, der nur in manchen Fällen dem Lackmus weicht, in manchen demselben entschieden vorzuziehen ist, und der Carmintinctur an Empfindlichkeit nicht nachsteht. Zwei Umstände sind es jedoch, die besonders hervorgehoben werden müssen. Der eine betrifft die Nothwendigkeit, jede derartige Operation bei Siedhitze vorzunehmen; der zweite, an Stelle eines Auszuges des Rothholzes, welcher bald verdirbt, kleine Splitter des Holzes anzuwenden, von denen man einen Vorrath bereit hält. Zu den meisten Operationen genügen Splitter von der halben Grösse eines Gerstenkornes, oft noch viel weniger.

Das Rothholz gewährt die Annehmlichkeit, die Säuren z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, geradezu auf kohlensaures Natron stellen zu können, und einen Farbenübergang, der so deutlich ist, dass man selbst betreffs eines Tropfens einer $^1/_{10}$ normalen Säure nicht im Zweifel sein kann. Nehmen wir z. B. den Fall, es sollte bestimmt werden, wie viel einer titrirten Salzsäure 100 C.-C. eines Brunnenwassers zur Neutralisirung der Carbonate des Kaliums, Magnesiums (und Natriums) erfordern. Man erhitzt dies Wasserquantum in einem Kolben von böhmischem Glase und setzt einen Splitter des Rothholzes hinzu. Das Wasser färbt sich dunkelroth und nun tropft man vorsichtig titrirte Säure hinzu, während man das Wasser ins Kochen bringt. So lange noch kohlensaure Salze anwesend sind, besteht die Farbenveränderung darin, dass die Flüssigkeit weniger roth, schliesslich gelbroth wird, beim längeren Kochen jedoch wieder ganz deutlich dunkelroth erscheint. Fügt man wiederum vorsichtig Säure hinzu, so gelangt man zu dem Punkte, wo sich die Flüssigkeit deutlich gelbgrün färbt, und auch bei längerem Kochen dieselbe Farbe behält. Dieser Punkt ist so scharf zu beobachten, dass man bei Bestimmungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien und Erden bei wiederholter Arbeit vollkommen übereinstimmende Resultate erhält, und dass ferner die geringste Menge einer titrirten Lauge, z. B. von $^1/_{10}$ normaler Sodalösung, die deutlichste alkalische Reaction (Rothfärbung) bewirkt. Mit Hülfe desselben Indicators kann man mit derselben Leichtigkeit Säuren titriren, indem man sich an den Eintritt der alkalischen Reaction: aus Grün in Roth hält, und auch sofort erkennt, ob eine Analyse nicht überstürzt worden, weil die alkalische Reaction bei Ueberschuss von titrirtem Alkali immer stärker wird. In diesem letzteren Falle geht man mit titrirter Säure zurück und vollendet die Analyse mit Vorsicht, indem man sich nunmehr an den Eintritt der gelbgrünen Färbung hält, und die Menge der verbrauchten titrirten Säure in Abrug bringt. Vf. hat in dieser Art sehr viele, durch andere Bestimmungen controlirte Analysen mit dem besten Resultate durchgeführt, und gefunden, dass die untersuchten Proben sehr oft noch zu anderen maassanalytischen Bestimmungen an demselben Quantum dienen können. Wäre beispielweise in einer Soda- oder Potaschen-Probe neben dem Alkali auch noch der Chlorgehalt maassanalytisch zu bestimmen, so verfährt man der Art. Die entsprechend verdünnte Lösung eines gewogenen Quantums der Probe wird im Kolben zum Kochen erhitzt, und ein Splitter Rothholz von der Dicke und $^1/_3$ Länge einer gewöhnlichen Stecknadel hinzugefügt, der für diesen Versuch genug Farbstoff enthält. Man arbeitet mit titrirter (chemisch reiner, also chlorfreier) Salpeter- oder Schwefelsäure bis auch im Kochen verbleibender grüner Färbung, und lässt hierauf vollkommen erkalten. Fügt man nun chromsaures Alkali als Indicator hinzu, so lässt sich das Chlor nach der Methode von Mohr ganz scharf bestimmen, da die kleinen Mengen des Farbstoffes dieser Bestimmung nicht im Wege stehen. Die Farbenübergänge werden jedoch weniger empfindlich, wenn kleine Mengen von Thonerde oder Eisenoxyd zugegen sind. Obgleich das Rothholz gegen so kleine Spuren wie die Carmintinctur weniger empfindlich ist, so leidet jedoch die Schärfe der Bestimmung, indem z. B. bei Anwesenheit der Thonerde der Uebergang aus der alka-

chen in die saure Reaction durch eine gelbröthliche Farbe angezeigt wird. In solchen zweifelhaften Fällen hält man sich entweder an die alkalische Reaction, da hier die deutlich rothe Färbung besser in die Augen fällt, und man bei einiger Uebung dieselben Resultate erhält, wie beim Lackmus, oder man wendet blos den letzteren Indicator an. Auch wenn man organische Säuren oder saure Salze derselben zu bestimmen hat, verdient der Lackmus den Vorzug, da bei diesen der Farbenübergang nicht so scharf und deutlich ist, wie bei den stärkeren Mineralsäuren. Da Vf. von dem Rothholze sehr oft Gebrauch macht, hält er immer einen Vorrath kleiner Splitter in einem gut verschlossenen Glase in Bereitschaft. Schliesslich wird noch bemerkt, dass die Reaction bei Lampen- oder Gaslicht ebenso deutlich ist, wie beim Tageslichte. (Böhm. Ges. d. W. 1875; vom Vf. mitgetheilt.)

**G. Salet**, Ueber die *Reduction der Jodsäure durch schweflige Säure*. Bei einer Prüfung auf freie Jodsäure (Versetzen der Flüssigkeit mit Stärkelösung und Einleiten von schwefliger Säure) machte Vf. folgende eigenthümliche Beobachtung. Schüttelt man nach dem Eintritt einer jeden Blase schwefliger Säure die Flüssigkeit, so bleibt diese zunächst vollkommen klar und erst nach Verlauf einer gewissen Zeit wird sie durch die ganze Masse hindurch blau. (C. r. **80**. 484 Note.)

**Stolba**, Neue *Reaction auf Kaliumsalze*. Eine solche, die in manchen Fällen gute Dienste leisten kann, beruht auf dem Verhalten der Kaliumsalzlösungen von gewissem Kaliumgehalt gegen die concentrirten Lösungen der Borfluorverbindungen z. B. des Borfluor-Natriums, Ammoniums, Eisens. Solche scheiden beim Versetzen einen Niederschlag von Borfluorkalium ab, der deutlich krystallinisch ist, sich aus der Flüssigkeit sehr gut absetzt und weiterhin folgendes Verhalten zeigt, nachdem er durch schwachen Weingeist von der anhängenden Flüssigkeit befreit und getrocknet worden war. Er erfordert bei 100° C. nahe 16 Thle. Wasser zu seiner Auflösung, dagegen bei gewöhnlicher Temperatur 223 Thle., ist demnach eines der schwerlöslichsten Kaliumsalze, wie sich daraus ergiebt, dass bei gewöhnlicher Temperatur zu ihrer Auflösung erfordern Kaliumplatinchlorid 100 Thle. Wasser, Weinstein 240 Thle., Kieselfluorkalium 833 Thle.

In Weingeist, ebenso in vielen Salzlösungen ist er noch schwieriger löslich als in Wasser. Der ungefärbten Flamme einer Bunsen'schen Lampe ausgesetzt giebt derselbe eine sehr charakteristische Flammenfärbung, nämlich ein prachtvolles Grün, dann Zwischenfarben bis zu dem schönen Violet der Kaliumsalze. Vf. hebt noch hervor, dass auch die Krystalle unter dem Mikroskop charakteristische, scheinbar orthorhombische Formen zeigen. Die Lösungen der Borfluorverbindungen, die als Reagens dienen sollen, dürfen keine Kieselfluorverbindung enthalten, da sie alsdann neben Kieselfluorkalium auch bei Anwesenheit von Natrium das schwerlösliche Kieselfluornatrium abscheiden würden. Man erkennt einen derartigen Gehalt an dem Verhalten gegen Bariumsalzlösungen, in welchen die Borfluorverbindungen keine Aenderung bewirken. Soll eine Lösung mit dem betreffenden Reagens auf einen Kalium-Gehalt geprüft werden, so ist hauptsächlich darauf Rücksicht zu nehmen, dass dieselbe möglichst concentrirt sni; die Anwesenheit freier Säuren oder Alkalien schadet nur bei grösserem Gehalte an denselben. (Böhm. Ges. d. Wiss. 1875; vom Vf. mitgetheilt.)

---

## Untersuchungen über die Eiweisskörper,

von

W. Knop.

Uebergiesst man Eiweisskörper in trocknem Zustande mit einer Lösung von Brom n Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, so nehmen dieselben eine sehr bedeutende Menge Brom auf und verwandeln sich in gelbe bis brombraun gefärbte, in Wasser nlösliche Substanzen. Es gelingt aber auf diesem Wege nicht, Bromverbindungen on constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Erwärmt man die Mischung gepulverter Eiweisskörper mit jenen Bromlösungen 5 bis 6 Stunden lang auf 50°, so lösen sich die meisten ganz oder theilweise in der auren Flüssigkeit auf, sie zergehen wenigstens zu homogenen teigartigen Massen. Giesst man solche Producte in Wasser, so lassen sie sich unter demselben zusammenneten. Das Casein weicht in diesem Verhalten von den übrigen verwandten Körern ab, es bleibt nach dem Bromiren körnig u. roth gegerbtes Leder wird in seiner Structur gar nicht verändert. Zusammengeballt und in frischem Zustande gewogen

erhält man meistens annäherungsweise das doppelte Quantum gebromter Substanz. Es gaben berechnet für 10 Grm. der in folgender Tabelle aufgeführten Substanzen:

| | Grm. | | Grm. |
|---|---|---|---|
| Eiereiweiss | 20 | Rinderblase | 20 |
| Bluteiweiss | 19 | Pferdehaar | 18 |
| Caseïn | 20 | Federkiele | 13 |
| Leim | 22 | Horn | 24 |
| Hausenblase | 20 | | |

gebromte Massen.

Alle diese Körper ändern schon beim Trocknen im Exsiccator ihre Zusammensetzung. Ueber Kalkhydrat und Chlorcalciumstücken im Exsiccator ausgebreitet, stossen sie im Verlaufe von 3 bis 4 Wochen noch immer Bromdämpfe aus. Endlich werden sie spröde und zerreibbar, bleiben aber für immer äusserst hygroskopisch. Wasser und Aether ziehen einen Theil der entstandenen Producte aus, Wasser wenig, doch so viel, dass es sich stark gelb färbt. In absolutem Alkohol lösen sie sich grösseren Theils beim Erwärmen, manche am besten in wässerigem Alkohol. Man kann aber die entstandenen Producte durch diese Lösungsmittel nicht trennen.

Besser schon gelingt die Trennung der durch das Bromiren entstandenen Körper, wenn man die teigartige, gebromte und unter Wasser vereinigte gelbe Masse in absolutem Weingeiste löst und den grösseren Theil des Alkohols abdestillirt. Der Alkohol reagirt auf die gebromten Spaltungsproducte, er entbromt sie zum Theil, ohne Bildung von Bromäthyl, alle Producte dieser Behandlung sind farblose Körper und sollen später näher untersucht werden.

Am besten gelang eine regelmässige Zerspaltung der Eiweisskörper, wenn dieselben nicht erst durch Waschen mit Wasser von der bromwasserstoffsauren oder salzsauren Lauge befreit, sondern mit derselben zusammen in absolutem Alkohol gelöst und in der Retorte bis zum Sieden erhitzt wurden. Es destillirt dann ein ansehnliches Quantum Bromäthyl und gebromter Alkohol ab. Aus dem Rückstande erhält man ohne besondere Schwierigkeiten die sämmtlichen Zersetzungsproducte rein. Vollständiger durchuntersucht wurden bis jetzt erst die aus Eiweiss entstandenen Körper. Speciell für Eiweiss war die Behandlung folgende.

100 Grm. lufttrocknes Eiereiweiss wurden mit der Lösung von 50 C.-C. Brom = 150 Grm. Brom in 200 C.-C. Salzsäure oder 100 bis 200 C.-C. Bromwasserstoffsäure von 45 bis 50 p. c. Bromgehalt in der Retorte gemischt. Man lässt die Mischung über Nacht stehen und erhält dieselbe des folgenden Tages in der Retorte 5 bis 6 Stunden lang in einem Wasserbade bei lebhaftem Sieden des Wassers. Es destilliren hierbei von der Mischung gewöhnlich 2 bis 3 C.-C. Brom ab, während die Substanz vollständig zu einem Teige zergeht, der sich mehr oder weniger, bei Anwendung von 200 C.-C. starker Bromwasserstoffsäure ganz und gar zu einer dunkel brombraunen Flüssigkeit löst. Zu dieser Zeit giesst man durch den Tubulus der Retorte 200 C.-C. absoluten Alkohol nach und destillirt im Wasserbade 4 bis 5 Stndn. lang weiter ab. Das Destillat ist nur Bromäthyl, das zuerst noch ein wenig Brom enthält, und gebromter Alkohol.

Verbindet man die Retorte luftdicht mit dem Kühlrohre und senkt den Schnabel des letzteren unter Wasser, so erkennt man, dass während der Einwirkung des Broms keine Spur eines Gases entweicht. Lässt man das Destillat aus dem Kühlrohre in eine mit Barytwasser gefüllte Woulff'sche Flasche eintreten, so überzeugt man sich, dass keine Spur Kohlensäure bei dieser Operation entwickelt wird.

Sobald man die Bromwasserstoffsäure so weit als möglich in Form von Bromäthyl entfernt hat, verdünnt man die blassgelbe alkoholische Flüssigkeit mit 1,5 L. Wasser und sättigt diese Flüssigkeit mit Zinkblechstreifen, welche man vorher durch Einlegen in Wasser, dem man einige Tropfen Platinchlorid zugesetzt, platinirt hatte.

Es scheiden sich hierdurch einige Tropfen Fett, das die angewandte Eiweisssubstanz noch enthielt, in bromirtem Zustande und einige Centigramme Oxyleucinzink aus. Nach dem Abfiltriren dieser Verunreinigungen, welche kaum 0,5 bis 1 p. c. vom Gewichte des angewendeten Eiweisses ausmachen, ist die Flüssigkeit fast farblos, sie hat höchstens einen Stich ins Gelbe. Von Producten tiefer eingreifender Zersetzungen erhält man bei dieser Behandlung des Eiweisses durchaus nichts.

Das Filtrat wird im Wasserbade bei etwa 80° eingedunstet, bis es warm als ein dicker Syrup erscheint. Man erhitzt nun 1,5 Lit. absoluten Alkohol bis zum Sieden und giesst ihn unter Umrühren in die gleichfalls noch heisse Zinksalzlösung. Das Zinksalz scheidet sich sofort als eine weisse oder weissgelbe Masse, mit Bromammonium gemengt, aus. Man seiht das Salz durch ein Leintuch ab, giesst den Alkohol in eine Flasche und lässt ihn darin erkalten. Es scheidet sich daraus noch etwas Zinksalz aus, von welchem man die alkoholische Flüssigkeit abfiltrirt. Diese enthält neben etwas Bromammonium noch einen anderen Körper, während ca. 90 p. c. von der Substanz des Eiweisses in das Zinksalz übergegangen sind.

Man presst das Zinksalz zwischen Fliesspapier. Man kann es, gut eingeschlagen, eine volle Stunde dem Drucke eines Gewichtes aussetzen, wenn dieses mindestens einen halben Centner beträgt und das Papier so dicht zusammentreibt, dass die Luft nicht reichlich zu dem Salzkuchen gelangen kann. An freier Luft zerfliesst das Salz so schnell wie Chlorcalcium.

Den Presskuchen legt man in den Exsiccator über Schwefelsäure und lässt ihn vollständig austrocknen. Darauf löst man ihn nochmals in wenig reinem Wasser u. digerirt die Lösung einige Stunden mit platinirtem Zink, fällt zum zweiten Male mit siedendem absoluten Alkohol und trennt es auf diesem Wege vom Bromammonium.

Aus dem Zinksalze erhält man durch Behandlung desselben mit Kalkmilch, benutzt von der dem Zinkoxyde äquivalenten Menge Kalk, sehr leicht das Kalksalz. Beim Abdunsten der filtrirten Kalksalzlösung setzt man noch einige Gramme Kreide oder Aetzkalk zur Flüssigkeit. Wenn die Flüssigkeit etwa zur Hälfte eingedunstet ist, leitet man Kohlensäure ein, um allen überschüssigen Kalk zu entfernen. Der Kalk löst sich nämlich etwas in der Lösung des Kalksalzes. Endlich dünstet man weiter ein, filtrirt noch einige Male und fällt das Kalksalz ebenso wie das Zinksalz durch siedenden absoluten Alkohol, presst es und trocknet es über Schwefelsäure völlig aus. Man löst es darauf nochmals in wenig kaltem Wasser und fällt es nochmals mit Alkohol. Nur durch völliges Austrocknen der Kalk- und Zinksalze gelingt es, alles überschüssige Zinkoxyd und Calciumoxyd abzuscheiden.

Die zur Analyse verwandten Salze lösten sich vollkommen klar und farblos in Wasser. Die Analysen derselben ergaben für Ca = 40 Zn = 64 übereinstimmend folgende Verhältnisse:

| | |
|---|---|
| Zinksalz | $= C_{15}H_{27}Br_2N_3Zn_2O_{10}$ |
| Kalksalz | $= C_{15}H_{27}Br_2N_3Ca_2O_{10}$ |
| Säure, wasserfrei | $= C_{15}H_{27}Br_2N_3O_8$ berechn. |

aus Gründen, welche unten angegeben werden, müssen diese Formeln verdoppelt werden. Zur Behandlung der Frage, aus welchen näheren Bestandtheilen diese Säure besteht, eignen sich die vorstehenden Ausdrücke aber besser. Die gebromte Säure ist nämlich Bromdioxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure und enthält die Gruppen:

| | | |
|---|---|---|
| Wasser | $H_2O$ | |
| Ammoniak | $H_3N$ | |
| Bromoxyleucin | $C_6H_{12}BrNO_2 + O_2$ | $= C_{15}H_{27}N_3O_8$ |
| Bromtyrosin | $C_9H_{10}BrNO_3$ | |

Es wurde vom Vf. früher angegeben, dass die Eiweisskörper beim Auflösen in

Schwefelweinsäure sich auch regelmässig spalten. Die Untersuchung der Producte wird aber so sehr durch die grossen Mengen schwefelweinsaurer Salze, welche sich beim Absättigen der sauren Flüssigkeit bilden, erschwert, dass man auf diesem Wege nicht gut vorwärts kommt.

Uebergiesst man das Kalk- od. Zinksalz der Bromoxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure mit conc. Schwefelsäure, so entweicht, ohne dass die Masse verkohlt, Bromwasserstoff, und trocknet man den Rest mit Bleiweiss einmal ein, zieht dieses mit Wasser aus u. fällt das Zink mit Kalk, so erhält man das Product der Umwandlung durch Schwefelsäure ohne Mühe. Es ist vielleicht dasselbe, wie jenes, welches sich bei Anwendung der Schwefelweinsäure bildet, aber noch nicht analysirt.

Dass die neue Säure die durch vorstehendes Schema ausgedrückte Zusammensetzung hat, ergiebt sich aus den Zersetzungsproducten, welche man erhält, wenn man die Lösung des Zinksalzes längere Zeit mit Ammoniak oder Barytwasser kocht, oder einige Tage auf dem Wasserbade mit platinirtem Zink weiter erhitzt.

Lässt man auf die saure Lösung, sowie sie nach der Behandlung vom Eiweiss mit der Lösung von Brom in Salzsäure, dem Destilliren mit Alkohol, Mischen mit Wasser und Abfiltriren von Fett erhalten wird, zuerst Zink einwirken, bis alle Salzsäure gesättigt ist, und erhitzt diese gezinkte Flüssigkeit darauf 3 bis 4 Tage und länger mit platinirtem Zink, so desoxydirt und entbromt sich das Bromoxyleucin, und man findet nach dem Ausfällen des Zinksalzes durch Alkohol in der Mutterlauge 3,4 bis 8 Grm. reines Leucin.

Wendet man zur Lösung des Broms nicht Salzsäure, sondern Bromwasserstoffsäure an, so scheidet sich gleich bei der Weiterbehandlung des Zinksalzes mit platinirtem Zink ein äusserst voluminöser Niederschlag ab, dessen Analyse zu der Formel

$$C_6H_{13}NO_3 + ZnO \text{ oder } C_6H_{13}NO_4 + Zn$$

führte, ab. Man erhält ihn am besten, wenn man die Flüssigkeit wiederholt bis zum dünnen Syrup im Wasserbade abdunstet und diesen darauf jedes Mal wieder stark mit Wasser verdünnt.

Das Zink hat also das Bromdioxyleucin entbromt. Kocht man das Zinksalz mit Barythydratlösung, so entwickelt es Ammoniak. Bei solcher Behandlung des aus Caseïn dargestellten Zinksalzes fand Stud. Kohn aus Neisse hier bereits, dass die entsprechende Bromoxyleucin-Barytverbindung:

$$C_6H_{12}BrNO_3 + BaO$$

entsteht. Man hat also Mittel, um aus der neuen Säure das Molekül Ammoniak u. Leucin oder Oxyleucin abzuspalten, das letztere, wie man will, im gebromten und entbromten Zustande, und daraus folgt, dass der Rest nur in Bromtyrosin oder Oxybromtyrosin bestehen kann.

Nun hat Kohn aber bereits weiter gefunden, dass 100 Grm. Caseïn schon durch 40 C.-C. oder 120 Grm. Brom zersetzt werden, sowie dass die dabei entstehende Säure 1 Aeq. Sauerstoff weniger enthält als diejenige, welche ich aus dem Eiereiweiss erhielt. Es soll daher mit Rücksicht auf die näheren Bestandtheile beider Säuren die Säure:

(Eiweiss) $C_{15}H_{27}Br_2N_3O_8$ Bromdioxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure
(Caseïn) $C_{15}H_{27}Br_2N_3O_7$ Bromoxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure

benannt werden.

Bevor diese Componenten der gebromten Säure weiter besprochen werden können, ist es nothwendig zu bemerken, dass bei dem Bromiren des Eiweisses ausser jener gebromten Säure noch eine andere stickstofffreie Säure erhalten wird, welche mit starken Basen krystallisirbare Salze liefert. Sie bleibt in der alkoholischen Mutterlauge, die man nach dem Ausfällen des Zinksalzes durch 1,5 Lit. kochenden absoluten Alkohol bekommt, zurück.

Man verdünnt diese Mutterlauge mit 4 Lit. Wasser und fügt zu dieser Flüssigkeit ungefähr 100 Grm. Bleizucker mehr, als zum Ausfällen der darin enthaltenen Bromwasserstoffsäure erforderlich ist. Die Bleizuckerlösung wird vor der Anwendung stark mit Essigsäure angesäuert.

Der Niederschlag, den diese saure Bleizuckerlösung giebt, besteht nur aus Bromblei. Dieses filtrirt man ab und fügt zum Filtrate Ammoniak hinzu, bis dieses so eben das rothe Lackmus röthet. Es entsteht jetzt ein zweiter Bleisalzniederschlag, dem mehr oder weniger Zinkoxyd beigemischt ist. Man filtrirt denselben ab, wäscht ihn absolut rein von allen essigsauren Salzen und fügt so viel verdünnte Schwefels. dazu, dass alles Bleioxyd in schwefelsaures Salz verwandelt wird und filtrirt dieses ab. Die Flüssigkeit sättigt man mit Kreide und etwas Aetzkalk, dunstet bei sehr gelinder Wärme ein, filtrirt wiederholt eine Ausscheidung von Gyps und kohlens. Kalk ab, und trocknet den Rückstand, wenn er auf dem Wasserbade syrupdick geworden, über Schwefelsäure im Exsiccator weiter ein. Es schiesst aus diesem Syrup, der noch Bromcalcium in nicht unwesentlicher Menge enthält, nach längerer Zeit ein Salz an, das gereinigt und durch längeres Liegen im Exsiccator entwässert (es enthält so viel Krystallwasser, dass es schon an der Luft sofort verwittert) folgende Zusammensetzung hat:

$$C_5H_{14}Br_2Ca_2O_6 = (C_2H_6O)_2 + H_2Br_2 + (CaO)_2 + CO_2.$$

Dieses Salz ist äusserst leicht löslich, es entwässert den gewöhnlichen Schwefeläther und zerfliesst darin zum Syrup. Ebenso leicht zerfliesst es, wenn es mit Bromcalcium durchtränkt an der Luft liegt. Rein ist es nach Abgabe seines Krystallwassers völlig luftbeständig und schwerer, als in wasserhaltigem Zustande, in absolutem Alkohol.

Wie vorstehende Gleichung zeigt, ist also aus dem Eiweiss noch Kohlensäure ausgetreten. Weiter aber bildet sich bei der Behandlung des Eiweisses mit Brom durchaus nichts. Die Componenten der Bromdioxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure sind also nur: Wasser, Ammoniak, Bromdioxyleucin und Bromtyrosin.

Durch folgende Betrachtung soll nun gezeigt werden, dass sich mit grosser Sicherheit aus diesen Zersetzungsproducten die Zusammensetzung des Eiweisses selbst ableiten lässt. Verglichen mit der Zusammensetzung der neuen gebromten Säure ist sie nämlich:

| Schwefelfreies Eiweiss | | Wasserfreie gebromte Säure | |
|---|---|---|---|
| CN | = Oxalsäurenitril | $H_2O$ | Wasser |
| HN | = Imidgruppe | $H_3N$ | Ammoniak |
| $C_6H_{13}NO_2$ | = Leucin | $C_6H_{12}BrNO_2 + O_2$ | Bromdioxyleucin |
| $C_9H_{11}NO_3$ | = Tyrosin | $C_9H_{10}BrNO_3$ | Bromtyrosin |
| $C_{16}H_{25}N_4O_5$ | | $C_{15}H_{27}Br_2N_3O_8$ | |

Mit Rücksicht auf den Umstand, dass die gebromte Säure aus Caseïn nur Bromoxyleucin enthalten kann, weil sie in ihrer Formel $C_{15}H_{27}Br_2N_3O_7$ 1 Aeq. Sauerstoff weniger enthält als die aus Eiweiss bereitete, ist in vorstehender Formel der Säure das achte Aeq. Sauerstoff auch der Leucingruppe zugeschrieben. Denkbar ist es, dass es zum gebromten Tyrosin hinzugefügt werden müsste. Diese Frage lässt sich durch das Experiment erledigen, in diesem Falle müssen nach der Abtrennung von Oxybromleucin im Reste Oxytyrosin oder Zersetzungsproducte von demselben sich vorfinden. Die Untersuchung soll demnächst auf diesen Punkt gerichtet werden.

(Schluss folgt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Spanische und algierische Eisenerze.** Die besseren Sorten der ersteren aus den Centren für die Erzproduction im Norden von Bilbao und im Süden Carthagenas enthalten gegen 50 p. c. Eisen und 20—30 p. c. Mangan, dagegen aber fast durchweg einen mehr oder minder hohen Schwefel- und Phosphorgehalt. Verkauft werden sie loco an einem spanischen Küstenplatze zu 0,25 Fr. per p. c. Eisengehalt und zu 0,75 Fr. per p. c. Mangangehalt, auf 1000 Kgrm. berechnet. Die algierischen Erze enthalten 48—65 p. c. Eisen, sind frei von Schwefel und Phosphor, aber manganarm (0,2—0,8, höchstens 12 p. c.). Preis an den Hafenplätzen etwa 8 Fr. Verkaufspreis 11—13 Fr. pro 1000 Kgrm. (B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 136.)

**Phosphorhaltiger Stahl.** In einer Mittheilung Pattinson's kannte der verstorbene Chemiker Matthiessen bereits die Thatsache, dass die Schädlichkeit des Phosphors im Stahl durch einen nur geringen Kohlenstoffgehalt ausgeglichen werden kann. Slade entdeckte dieses Verhalten ebenfalls schon Anfang 1870 und verwerthete dasselbe praktisch. Es wurde aber erst in weiteren Kreisen bekannt durch Veröffentlichung der von Tessié du Motay und Euverte auf den Stahlwerken zu Terrenoire angestellten Versuche mit Ferromangan mit 40—70 p. c. Mangan und etwa 5 p. c. Kohlenstoff, welches statt Spiegeleisens mit ca. 10 p. c. Mangan und 5 p. c. Kohlenstoff beim Bessemern und Martiniren zugesetzt wird. Obwohl das Ferromangan noch sehr theuer ist (1 Kgrm. kostet etwa 3 Mark), und bei 2 p. c. Zusatz davon der Preis des Stahles sich um über 6 Mk. per 100 Kgrm. erhöht, so findet man seine Anwendung in Terrenoire und Seraing doch vortheilhaft. (B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 135.)

## Technische Notizen.

**Darstellung von Kalkseife aus den Abfallwässern der Tuchfabriken und die Verwendung derselben zur Bereitung von Leuchtgas**; nach einem Bericht von Landolt und Stahlschmidt. Die Vff. geben von allen zu diesem Zwecke gebräuchlichen Verfahren dem Kalkverfahren den Vorzug. Unter Abfallwässern sind die zum Walken und Spülen der Tuche gebrauchten Wässer zu verstehen. Sie sind hellgrau bis dunkelblau, je nach der Farbe der gewalkten Tuche. Sie enthalten Oel aus der Spinnerei bis zu 15 p. c. des Garngewichtes und zum Walken gebrauchte Seife bis zu 30 p. c. des Tuchgewichtes, ausserdem den zum Stärken der Ketten angewendeten Leim, sowie gelöste Farbstoffe und Wollfasern. Die Klärung dieser Walkabgänge beruht auf der Zersetzung derselben durch Kalkmilch, und man verfährt dabei wie folgt. An den Walk- oder Spülmaschinen befinden sich zwei Auszugscanäle, der eine zur Leitung der zuerst dicken, allmälig sich verdünnenden Brühe in ein Sammelbassin, der andere zur directen Abführung des nachfolgenden, zum Fortlaufen in die Bäche geeigneten klaren Wassers. Ist das Sammelbassin gefüllt, so wird sein Inhalt durch einen im Boden desselben befindlichen Canal in einen tiefer liegenden gleich grossen Behälter, das Zersetzungsbassin, gelassen, zugleich aber zum Zwecke innigster Mischung aus einem höher stehenden Gefässe ein dünner Strahl Kalkmilch der Abflussrinne zugeführt. Die Zersetzung findet augenblicklich statt. Die Kalkseife scheidet sich aus, hüllt die suspendirten festen Substanzen ein, sinkt zu Boden und verdichtet sich schliesslich zu einem dickschlammigen Niederschlage. Das Zersetzungsbassin ist an seinem Abflussende mit einem durchlöcherten Holztrichter verschlossen, dessen Löcher mit Zapfen verschlossen sind. Nach völliger Klärung wird das überstehende Wasser durch Ziehen der Zapfen abgelassen bis an den Punkt, wo die dickschlammige Kalkseife sich abgelagert hat. Das weitere Entwässern erfolgt theils durch Verdunstung theils durch Filtration in das Canalsystem des Bodens des Zersetzungsbassins. Nach mehreren Tagen gleicht der Bodensatz einem ganz zerklüfteten Teig. Dieser wird im Freien getrocknet und bildet dann eine in Wasser unlösliche, gut schneidbare, sich fettig anfühlende, beim Entzünden mit Flamme brennende Seife, welche im Durchschnitt aus mehreren Analysen die Zusammensetzung 3,11 Wasser, 18,47 Kalk und Eisenoxyd, 71,96 fette Säuren und 6,46 Wollfaser, Farbstoffe etc. enthält. Durch Zersetzung dieser Seife mit Säure und darauf folgende heisse Wasserbäder gewinnt man eine direct zur Destillation verwendbare Fettsubstanz. (Oder man kann nach einer anderen Methode die Seife direct als Zuschlag zum Brennmaterial nutzbar machen. (Das deutsche Wollengewerbe; Pol. C.-Bl. **29**. 371.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 26. **Chemisches Central-Blatt.** 30. Juni 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Untersuchungen über die Eiweisskörper, von W. Knop. — (Forts.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

# Wochenbericht.

## 1. Allgemeines und Physikalisches.

**J. Williams,** Ueber eine *tausendtheilige Thermometerscala.* Vf. schlägt vor, als Nullpunkt der Scala den Frierpunkt des Quecksilbers gleich — 40° C. u. als Endpunkt derselben den Siedepunkt des Quecksilbers gleich 360° C. zu nehmen und den Zwischenraum in 1000 Theile zu theilen. Der Gefrierpunkt des Wassers liegt dann bei 100° und der Siedepunkt bei 360°, und 15 solcher Grade sind gleich 2° nach C. (Chem. N. **31.** 214.)

**Lecoq de Boisbaudran,** *Erzeugung sehr niedriger Temperaturen* durch die Carré'schen Eismaschinen. Wenn man während der Abkühlung des Apparates dem Wasser, welches den Kessel umgiebt, Eisstücke oder noch besser eine Mischung von Eis und Kochsalz hinzufügt, so kann man mit einer Maschine, deren Recipient ungefähr $^1/_2$ Liter fasst, mehrere Kilogramm Quecksilber rasch zum Gefrieren bringen. Vf. hat damit Temperaturen von — 45° und einen soliden Quecksilbercylinder von 5 Kilogrm. Gewicht erzeugt. Man darf den Kessel nicht blos in eine Mischung von Eis und Schnee setzen, weil ohne Anwendung von Wasser keine hinreichende Berührung mit der Gefässwand stattfindet. (Bull. Soc. chim. Par. [N. S.] **23.** 341.)

**Des Cloizeaux,** Ueber die *doppelbrechenden Eigenschaften der vier triklinischen Feldspathvarietäten* und über ein Verfahren, dieselben leicht von einander zu unterscheiden. (Ann. Chim. Phys. [5] **4.** 429; C.-Bl. 1875. 185.)

**S. Kern,** *Verbessertes Kohlenbraunsteinelement.* Um den grossen Widerstand des Leclanché'schen Elementes zu vermeiden, präparirt sich Vf. Kohlenbraunsteincylinder in folgender Weise. Gepulverte u. gut gewaschene Retortenkohle wird mit gepulvertem Braunstein gemischt und mit durch etwas Salpetersäure angesäuertem Wasser zu einem dicken Brei angerührt; diesen presst man stark in Papierröhren und trocknet dieselben bei gelinder Wärme. Die so erhaltenen Cylinder werden in gewöhnlichen Elementengläsern mit Kohlencylindern umgeben und die Gläser mit einer conc. Lösung von Salmiak gefüllt. (Chem. N. **31.** 203.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**Ch. Tomlinson,** Ueber den *Einfluss fester Körper auf die Entbindung von Gasen aus Flüssigkeiten.* (Philos. Magaz. [4] **49.** 302.)

**L. Troost** und **P. Hautefeuille,** *Calorimetrische Untersuchung über die Carbüre des Eisens und Mangans.* Eisen und Mangan nehmen, mit Kohlenstoff erhitzt, wechselnde Mengen desselben auf. Diese Producte sind gut bekannt u. genau beschrieben, wenigstens das Eisen, und man besitzt in dem Quecksilberchloride ein Mittel, um den darin enthaltenen chemisch gebundenen Kohlenstoff von dem blos mechanisch vertheilten Graphit zu unterscheiden. Ob nun jener Kohlenstoff in dem Eisen wirklich chemisch verbunden oder blos darin gelöst ist, das ist eine Frage, welche noch der Beantwortung harrt. Da das Calorimeter schon in verschiedenen Fällen zur Lösung derartiger Fragen geführt hat, so

haben die Vff. reines kohlenstoffhaltiges Eisen, sowie auch silicium-, schwefel- u. phosphorhaltiges Eisen in ihrem Verhalten zu Quecksilberchlorid calorimetrisch geprüft und in den Kreis der Untersuchung auch die kohlenstoffhaltigen Manganverbindungen hereingezogen.

1. *Kohlenstoffhaltiges Eisen.* Zur Untersuchung dienten a. ein weisses, sehr sprödes, wie Glas brechendes Spiegeleisen mit 4 p. c. gebundenem Kohlenstoffe; b. ein graues feinkörniges Roheisen mit 2 p. c. gebundenem Kohlenstoffe und 0,9 p. c. Graphit. 1 Grm. des weissen Eisens entwickelte im Calorimeter mit Quecksilberchlorid 861 Cal.; 1 Grm. des grauen dagegen unter denselben Bedingungen nur 845 Cal. Endlich gab ein von Kohlenstoff fast völlig freies Eisen 827 Cal. Auf gleiche Mengen reinen Eisens berechnet erhält man:

| | |
|---|---|
| 1 Grm. Eisen mit nur Spuren von Kohlenstoff | 827 Cal. |
| 1,040 Grm. graues Roheisen, enthaltend 1 Grm. reines Eisen | 879 „ |
| 1,041 Grm. weisses Spiegeleisen, enthalt. 1 Grm. reines Eisen | 896 „ |

Diese Resultate zeigen, dass das Roheisen, wenn man es als eine chemische Verbindung auffasst, zu denjenigen Verbindungen gehört, welche sich unter Absorption von Wärme bilden. Hiernach wäre es wohl richtiger, es als eine einfache Lösung zu betrachten.

2. *Kohlenstoffhaltiges Mangan.* Durch Reduction von Manganoxyd mittels Kohle lässt sich ein mehr oder weniger kohlenstoffreiches Metall erhalten. Diese Carbüre entwickeln, mit Quecksilberchlorid behandelt, je nach ihrem Kohlenstoffgehalte sehr verschiedene Mengen von Wärme. Ein Mangan mit 4,8 p. c. C gab sehr viel mehr Wärme als ein ebenso reiches weiches Roheisen. Die Vff. fanden 1190 Cal. Eine andere Sorte, ebenso dargestellt mit 5,8 p. c. C, gab unter denselben Bedingungen 1010 Cal. Ein Mehrgehalt von 1 p. c. C vermindert also die Wärmeentwickelung um 180 Cal. Endlich wurde ein Kohlenmangan durch Schmelzen des Metalles im Kohletiegel dargestellt und ein Product mit 6,7 p. c. C gewonnen. Dieses wird durch Quecksilberchlorid schwer angegriffen und entwickelt per Grm nur 260 Cal. Hieraus folgt, dass das kohlenstoffhaltige Mangan bei seiner Bildung beträchtliche Wärmemengen entwickeln muss und demnach als eine bestimmte chemische Verbindung angesprochen werden kann. Die Zusammensetzung des kohlenstoffreichsten Productes führt zu der Formel $Mn_3C$.

3. *Kohlenstoffhaltiges Eisenmangan.* Zu industriellen Zwecken wird gegenwärtig krystallinisches Eisenmangan erzeugt, welches aus Eisen, Mangan und Kohlenstoff besteht. Durch calorimetrische Versuche mit drei verschiedenen Proben, welche Eisen und Mangan fast genau in folgenden Verhältnissen: $Mn_3Fe_2$, $Mn_2Fe_2$, $Mn_2Fe$, enthielten, während der Kohlenstoff zwischen 6,2 und 6,7 p. c. schwankte, wurden per Grm. 307, 239 und 431 Cal. gefunden. Wenn man die Chlorirungswärmen berechnet u. dabei von dem Kohlenmangan $Mn_3C$ und dem höchst gesättigten Eisen ausgeht, so erhält man weit grössere Zahlen als die durch den Versuch gelieferten. Das Eisenmangan bildet sich daher unter Entwickelung von Wärme und muss als eine chemische Verbindung angesehen werden.

Die Resultate dieser Versuchsreihe sind folgende: 1. Das kohlenstoffhaltige Eisen entsteht unter Absorption von Wärme und gehört deshalb in die Classe der explosiven Verbindungen oder die der Lösungen; 2. das kohlenstoffhaltige Mangan entsteht unter Wärmeentwickelung, ist also als chemische Verbindung zu betrachten; 3. das kohlenstoffhaltige Eisenmangan endlich entsteht ebenfalls unter Wärmeentwickelung und muss demnach als eine chemische Verbindung angesehen werden. (C. r. **80**. 964.)

## 3. Anorganische Chemie.

**A. W. Hofmann,** *Verdrängung von Sauerstoff durch Chlor* als *Vorlesungsversuch.* Man füllt etwa eine 3 Fuss lange, an dem einen Ende zugeschmolzene, am anderen mit einem Stöpsel zu verschliessende Glasröhre mit Chlor, bringt etwa 20—30 C.-C. Natronlauge, in welcher frisch gefälltes Nickeloxyd suspendirt ist, hinein, verschliesst und erhitzt die Röhre im Wasserbade. Nach dem Erkalten öffnet man sie unter Wasser, worauf das Wasser aufsteigt und die Röhre zur Hälfte anfüllt, ein Zeichen, dass 2 Vol. Chlor 1 Vol. Sauerstoff verdrängt haben. (Chem. N. **31**. 158; Ber. Chem. Ges. **8**. 549.)

**A. Scheurer-Kestner,** Ueber die Gegenwart von *Schwefelsäureanhydrid in den Röstgasen der Pyrite.* Die weissen Dämpfe, welche die aus den Oefen der Schwefelsäurefabriken, in denen Eisenerze geröstet werden, entweichende schweflige Säure begleiten, hält man gewöhnlich für Schwefelsäurehydrat, welches aus der schwefligen Säure durch den oxydirenden Einfluss der Luft bei Gegenwart von Wasser entstanden sei. Vf. hat aber gefunden, dass sich diese Dämpfe auch bilden, wenn man völlig trockne Kiese in völlig trockner Luft röstet, und hat bei dieser Gelegenheit erkannt, dass sie Schwefelsäureanhydrid sind. Es war interessant, die Entstehungsweise dieser Säure zu erforschen. Zuerst wurde versucht, ob das Anhydrid aus der schwefligen Säure selbst unter partieller Reduction derselben entstehen könne. In wässeriger Lösung unterliegt die schweflige Säure bekanntlich dieser Zersetzung. Denn wenn man jene in Röhren einschliesst und auf 200° erhitzt, so ver-

chwindet die schweflige Säure, Schwefel scheidet sich ab und das Wasser enthält nachher ur Schwefelsäure. Dagegen bleibt die gasförmige Säure, selbst wenn sie noch stärker hitzt wird, als die Pyriten in den Oefen, unverändert. Sie zeigt die gleiche Unveränderchkeit, wenn sie mit Luft gemischt ist: Vf. leitete ein Gemenge von 1 Vol. schwefliger äure und 2 Vol. Luft durch ein glühendes Platinrohr von 40 Cmtr. Länge und prüfte das ustretende Gas; es zeigte sich vollkommen frei von jeder Spur Schwefelsäure. Es blieb m blos noch die Annahme übrig, dass die Oxydation des schwefligsauren Gases in den efen auf Kosten der theilweise oder ganz gerösteten Pyrite erfolgt. Um darüber Gewissit zu erhalten, wurde das Platinrohr mit Stücken vollständig gerösteter Pyrite gefüllt u. n Strom reiner trockner schwefliger Säure darüber geleitet. Auch in diesem Falle beobhtete man nicht das Auftreten von Schwefelsäure in den entweichenden Gasen. Endlich man ein Gemenge von Luft und schwefliger Säure über das Eisenoxyd leitete, traten so rt in den entweichenden Gasen die weissen Dämpfe auf und es war somit bewiesen, dass s Eisenoxyd bei Gegenwart von Luft die Oxydation vermittelt, indem es seinen Sauerstoff die schweflige Säure abtritt und ihn aus der Luft sich wieder aneignet. Die Bildung n Schwefelsäure in den Röstgasen erklärt nun auch das Deficit an Sauerstoff, welches m findet, wenn man das in die Bleikammern eintretende Gasgemenge analysirt und die sultate mit der Rechnung vergleicht. Man wird immer einige Procente Sauerstoff weniger den, als nach den Röstresultaten vorhanden sein müsste, wenn man den Schwefel nur schweflige Säure berechnet. Doch reicht die wirklich vorhandene Menge des Schwefelureanhydrids immer noch nicht aus, jenes Deficit vollständig zu decken. Vf. wird das idium dieses Gegenstandes noch weiter verfolgen. (C. r. **80.** 1230.)

**L. F. Nilson**, Untersuchungen über *selenigsaure Salze*. Forts. (Bull. Soc. Chim. Par. 8.] **23.** 353.)

**A. Michaelis**, Ueber die *Constitution der phosphorigen Säure*. Vf. hat vor Kurzem Bl. 1875. 68) gezeigt, dass die Constitution der phosphorigen Säure $HPO.(OH)_2$ u. nicht $)H)_2$ ist. Dagegen hat C. Zimmermann die letztere Formel für die richtige erklärt (C.-Bl. 4. 293; Ann. Chem. **175.** 1). Vf. zeigt nun, dass die Argumente Z.'s durchaus nichts en die erste Formel beweisen. (Ber. Chem. Ges. **8.** 504.)

**F. Kammerer**, Notiz über den *Erstarrungspunkt des Antimonpentachlorids*. Frisch Chlorstrome destillirtes und etwas überschüssiges Chlor enthaltendes Antimonsuperrid erstarrte in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz (—20°) ziemlich rasch inem Aggregate nadelförmiger Krystalle. Aus der Kältemischung herausgenommen, de die Masse erst allmälig wieder flüssig und hatte dann eine ziemlich lange Zeit hinch (während welcher also ein Theil fast flüssig war) eine Temperatur von —6°. Dies lso der Schmelzpunkt. In niederer Temperatur sind also beide Chlorüre des Antimons Körper. (Ber. Chem. Ges. **8.** 507.)

**Stolba**, Zur Darstellung des *Borfluorkaliums*. Die Darstellung des Borfluorkaliums den bisher bekannten Methoden leidet bekanntlich an dem Uebelstande, fast stets lchst ein Kieselfluorkalium haltendes Product zu liefern, welches durch Umkrystallisiren Ammoniak haltendem Wasser gereiniget werden muss. Diese Operation ist bei der werlöslichkeit des Borfluorkaliums namentlich bei grösseren Mengen z. B. Kilogrammen istig, dass Vf. veranlasst ward eine Methode ausfindig zu machen, welche sogleich ein g siliciumfreies Präparat liefert. Da ein solches offenbar nur durch Vermeidung von ium haltenden Materialien und Gefässen zu erhalten war, so richtete er sein Augenk zunächst auf derartige Rohmaterialien, die sowohl diesem Zwecke entsprechen, als mit Leichtigkeit Borfluorverbindungen liefern. Alles Gewünschte leistet in dieser ehung die Einwirkung einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und krystallisirter äure auf feinzertheilten Kryolith. Lässt man nämlich bestimmte Quantitäten dieser fe bei Siedhitze auf einander einwirken, so wird der Kryolith mit überraschender Leichit gelöst, und es resultirt eine Lösung, die mit einer passenden Auflösung eines Kaliums versetzt, Borfluorkalium abscheidet, welches systematisch gewaschen, dann geknet, ein reines Präparat liefert. Vf. verfährt wie folgt. Ausgelesene völlig reine ke von Kryolith werden zu einem so feinen Pulver zerrieben, dass es ein feines Haarpassirt. Man wägt ein bestimmtes Quantum von diesem Pulver, z. B. 200 Grm., ab, gt es in einen blank geputzten Kupferkessel und fügt 100 Grm. krystallisirter Borsäure u. Schliesslich fügt man 200 Grm. conc. Schwefelsäure, welche vorher mit ihrem hen Gewichte Wassers verdünnt worden war, zu, und erhitzt zum Kochen. Man erhält esem so lange, bis entweder aller Kryolith verschwunden ist, oder nur ein sehr geringer stand verbleibt. War der Kryolith so fein vertheilt, wie angegeben worden, so werden linuten Kochzeit genügen. Man filtrirt die heisse Flüssigkeit durch eine doppelte ht guten Filtrirpapieres ab, und versetzt mit einer warm gesättigten ebenfalls klar rten Lösung von Chlorkalium oder salpetersaurem Kalium so lange, als noch ein erschlag entsteht. Auch diese Operation wird am sichersten im Kupferkessel vorgenen. Will man die Operation in Glas vornehmen, so lasse man vollständig erkalten, nan das Filtrat im Glasgefässe auffängt und mit Kaliumsalzlösungen präcipitirt. Man

lässt den Niederschlag sich gut absetzen, giesst die obere Flüssigkeit ab, und bringt den Niederschlag auf eine passende Vorrichtung, wo die Mutterlauge mittels Luftdruck abgesaugt wird. Man wäscht hiernach mit kleinen Mengen Wassers nach, saugt die Flüssigkeit ab, und wiederholt die Operation so oft, bis eine Prüfung der abfliessenden Flüssigkeit mittels passender Reagentien die Abwesenheit fremder Stoffe nachweist. Alsdann stellt das gehörig abgesaugte Präparat eine der feuchten Stärke ähnliche knirschende Masse dar, welche circa 20,46 p. c. Wasser enthält. Das Präparat wird hiernach getrocknet, und wenn man die Reinigung bis auf die Spitze treiben will, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, was jedoch für gewöhnliche Zwecke ganz unnöthig ist. Vf. erhielt in dem bezeichneten Beispiele in der Regel 73,8 p. c. feuchten und 58,7 p. c. trocknen Salzes von dem Gewichte der angewendeten krystallisirten Borsäure, demnach eine sehr schöne Ausbeute reinen Salzes. Im Anhange bemerkt Vf. noch, dass dieses wegen der Abwesenheit des Kieselfluorkaliums noch von Glühhitze schmelzbare Salz in manchen Fällen als Flussmittel Anwendung finden kann, und auch ferner von ihm dazu verwendet wird, verunreinigte Platintiegel durch Schmelzen mit diesem Salze so zu reinigen, dass das Metall nach dem Auskochen der Tiegel mit Wasser vollkommen blank erscheint. Würde man behufs der letzteren Anwendung ein Silicium haltendes Präparat anwenden, so würde sich an den Wandungen der Platingefässe Kieselerde absetzen, die nun durch Flusssäure beseitiget werden kann. Dass die Kupfergefässe, welche sich für Operationen bei grösseren Quantitäten empfehlen, im Kleinen durch solche von Platin mit noch besserem Erfolge vertreten werden können, versteht sich von selbst. In letzterem Falle könnte man die Schwefelsäure durch eine äquivalente Menge von Salzsäure ersetzen, was bei Kupfergefässen nicht angeht, es ist jedoch die Anwendung der Schwefelsäure entschieden vorzuziehen. (Böhm. Ges. d. W. 1875; vom Vf. mitgetheilt.)

**A. Ditte,** Ueber die *Löslichkeit des salpetersauren Natrons und dessen Verbindung mit Wasser.* Nach Marx lösen 100 Thle. Wasser von

| | |
|---|---|
| — 6° : | 63,1 |
| 0 : | 80,0 |
| + 10 : | 22,7 |
| + 16 : | 55,0 |
| +119 : | 218,0 |
| +121 : | 244,8 |

Thle. Natronsalpeter. Diesen Zahlen zufolge würde das Salz bei 0° ein Löslichkeitsmaximum haben, ein Fall, der keineswegs vereinzelt dasteht; allein was auffallen muss, ist der Umstand, dass bei Temperaturen, die dem Nullpunkte sehr nahe liegen, gleich sehr grosse Differenzen in der Löslichkeit auftreten. Hiernach müsste eine bei 0° gesättigte Lösung sofort Krystalle absetzen, wenn sich ihre Temperatur nur um wenig Grade änderte. Etwas Derartiges geschieht aber nicht. Wenn man eine solche Lösung erwärmt, so setzt sie nicht nur keine Krystalle ab, sondern löst sogar noch neue Mengen von Salz auf. Kühlt man sie ab, so beobachtet man ebenfalls keine Krystallisation, man mag die Flüssigkeit anrühren, Krystalle hineinwerfen, ja bis —15° abkühlen: in keinem Falle verliert sie ihre Klarheit; erst bei —15,7° beginnen sich Krystalle auszuscheiden. Diese sind aber nicht die gewöhnlichen Rhomboeder oder Prismen des Natronsalpeters, sondern kleine, glimmerartige, sehr dünne Blättchen, welche durch feine, dicht neben einander gestellte Nädelchen gebildet werden. Wenn die Krystallisation in völliger Ruhe stattfindet, so bilden sich mitunter ziemlich grosse, dicke und ziemlich spitze Rhomboeder; ihre Flächen sind gestreift. Zwischen —16 und —20° geht die Lösung in eine feste Krystallmasse über. Bei allmäliger Abkühlung kann man die Lösung des Salzes bis auf —16,5° bringen; wirft man aber dann eins der beschriebenen Krystallblättchen hinein, so tritt sofort eine reichliche Krystallabscheidung ein. Die bei 0° gesättigte Lösung enthält 66,7 Thle. Salz auf 100 Thle. Wasser, da sie zwischen 0 und —15° nichts abscheidet, so bleibt ihre Zusammensetzung innerhalb dieses Temperaturintervalles constant. Auf —14° abgekühlt und mit krystallisirtem Nitrat in Berührung gebracht, löst sie weder davon auf, noch scheidet sie ab und die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit verhält sich genau wie die bei 0° gesättigte Lösung. Es scheint demnach, dass die Löslichkeit des Nitrates zwischen 0 und —15° constant bleibt, was allerdings sehr ungewöhnlich wäre in Anbetracht der grossen Löslichkeit des Salzes. Die so abgekühlte Lösung ist nicht etwa übersättigt. Die bei —15,7° sich abscheidenden Krystalle schmelzen bei derselben Temperatur, und während dessen bleibt ein in die Flüssigkeit getauchtes Thermometer constant. Wenn man eine unterkühlte Lösung (—17°) durch Hineinwerfen eines Krystalles zum Krystallisiren bringt, so schmelzen die dabei auftretenden Krystalle ebenfalls bei —15,7°. Eine bei 0° gesättigte Lösung verhält sich bei der Abkühlung gar nicht wie eine Lösung: sie ändert ihre Zusammensetzung nicht und ist weder übersättigt, noch enthält sie Salz im Zustande der Ueberschmelzung. Wenn sie erstarrt, so scheiden sich Krystalle ab, welche in ihrer Form von der des gewöhnlichen Nitrates abweichen; endlich zeigen diese einen constanten Schmelzpunkt, wodurch sie sich als eine bestimmte chemische Verbindung charakterisiren. Mit überschüssigem Natronnitrat verbindet sich Wasser von 0° chemisch und man hat dann nicht mehr eine blosse Lösung, sondern ein bei —15,7° schmelzendes und erst unterhalb dieser Temperatur fest werdendes Hydrat. Dieses Hydrat enthält in 100 Thln. 40,01 salpeters. Natron und 59,99 Wasser; es entspricht der Formel $NO_5$, NaO, 14HO. Die Dichte desselben im flüssigen Zustande ist 1,357 bei 0°. Eine über 0°

gesättigte Lösung verhält sich anders. Beim Abkühlen scheidet sie gewöhnliche rhomboedrische Krystalle aus, und zwar um so mehr, je höher die Anfangstemperatur war. Die bei 0° von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit verhält sich dann wie vorher beschrieben. Man hat es also in der Nähe von 0° nicht mit einer blossen Lösung, sondern mit einer wirklichen Verbindung zu thun. Ueber 0° nimmt die Löslichkeit regelmässig zu, wie folgende Tabelle zeigt.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 Thle. | Wasser | lösen | bei 0° | 66,69 | bei 18° | 83,62 | Thle. | Salz |
| 100 | „ | „ | „ 2° | 70,97 | „ 21° | 85,73 | „ | |
| 100 | „ | „ | „ 4° | 71,04 | „ 26° | 90,33 | „ | |
| 100 | „ | „ | „ 8° | 75,65 | „ 29° | 92,93 | „ | |
| 100 | „ | „ | „ 10° | 76,31 | „ 36° | 99,39 | „ | |
| 100 | „ | „ | „ 13° | 79,00 | „ 51° | 113,63 | „ | |
| 100 | „ | „ | „ 15° | 80,60 | „ 68° | 125,07 | „ | |

Das Natronnitrat verhält sich hiernach ähnlich wie das Lithionnitrat, welches ebenfalls bei niedriger Temperatur (unter +10°) ein Hydrat bildet. Das Kalinitrat dagegen zeigt nichts Aehnliches: Seine bei 0° gesättigte Lösung enthält auf 100 Thle. Wasser nur 13,3 Thle. Salz (Gay-Lussac); wenn man abkühlt, z. B. bis auf −2°, so erfüllt sie sich mit Krystallnadeln, welche die gewöhnliche Form der Salpeterkrystalle zeigen, und ihre Menge vermehrt sich in dem Maasse, wie die Temperatur sinkt. Wenn man in eine Kältemischung von −13 bis −14° zwei Röhren taucht, von denen die eine eine Lösung von Natronsalpeter, die andere eine solche von Kalisalpeter, beide bei 0° gesättigt, enthält, so bildet der Inhalt der letzteren nach wenig Minuten eine feste harte zusammenhängende Masse, während die andere trotz Umschüttelns flüssig bleibt, da der Schmelzpunkt des in ihr enthaltenen Hydrates unterhalb jener Temperatur liegt. Dies ist ein *Vorlesungsversuch*, der das verschiedene Verhalten dieser beiden Salze sehr leicht zur Anschauung bringt. (C. r. **80**. 1164.)

**W. Ch. Roberts**, Ueber *Silber-Kupferlegirungen*. (Chem. N. **31**. 143.)

**K. Heumann**, Entgegnung auf die Mittheilung von Schneider (C.-Bl. 1875. 274) über die Einwirkung von *Silbernitrat auf Kupfersulphür*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 534.)

## 4. Organische Chemie.

**W. Weith**, Ueber die Einwirkung von *Methylalkohol auf Salmiak*. Hierüber liegen ältere Versuche von Berthelot vor. Derselbe fand, dass beim Erhitzen mit Holzgeist auf 300° der Salmiak sich methyliren lässt, und die von ihm ausgeführte Analyse des entsprechenden Platinsalzes stimmt am nächsten mit der Formel des Chlorplatinates des Dimethylamins. Die Methylirung war hiernach eine unvollständige. Die Versuche des Vfs. ergeben nun, dass bei einem gewissen Ueberschusse von Holzgeist die Umwandlung des Chlorammoniums in methylirtes Chlorür eine vollständige ist. Der angewandte Methylalkohol war völlig rein. 12 CC. desselben wurden mit 2 Grm. Salmiak 10 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 280—285° erhitzt. Der erkaltete Röhreninhalt war völlig flüssig und bestand aus zwei Schichten, von denen die obere beim Oeffnen der Röhre vergaste. Das entweichende Gas brannte mit wenig leuchtender, bläulicher, nicht grün gesäumter Flamme. Beim Verbrennen entwickelte sich keine Salzsäure. Das Gas hatte einen süsslichen Geruch, löste sich leicht in Wasser und Weingeist, die wässerige Lösung besass gewürzartigen Geschmack. In weit grösserer Menge als von Wasser wurde das Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbirt und aus dieser Lösung mit seinen ursprünglichen Eigenschaften auf Wasserzusatz wieder frei gemacht. Diesem Verhalten nach ist das Gas als Methyläther anzusprechen, dessen Bildung aus Holzgeist und durch Dissociation des Salmiaks entstehender Salzsäure selbstverständlich ist. Die nach dem Entweichen des Methyläthers bleibende, sehr schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit enthielt keine Spur von Salmiak mehr. Nessler's Reagens gab damit einen rein hellgelben Niederschlag, während nach Zumischung einer minimalen Quantität von Salmiak dasselbe Reagens eine rothbraune Fällung hervorrief. Durch Destillation mit Barytwasser wurden die flüchtigen Basen in Freiheit gesetzt und in Alkohol aufgefangen. Die alkoholische Lösung wurde mit Hülfe der so sehr empfindlichen Chloroformreaction auf Monamin geprüft, es liess sich keine Spur von Methylamin nachweisen. Ein ebenso negatives Resultat lieferte die Prüfung mit Schwefelkohlenstoff, der Verdampfungsrückstand erzeugte weder mit Quecksilberchlorid, noch mit Eisenchlorid (s. u.) eine Spur von Senföl. Der Rest der alkoholischen Lösung, mit Platinchlorid eingedampft, lieferte ein in heissem Wasser lösliches Platinsalz, welches genau die Zusammensetzung des Trimethylaminchloroplatinats besass. Als einzige flüchtige Basis war somit *Trimethylamin* entstanden.

Die Destillation mit Barytwasser wurde so lange fortgesetzt, als noch alkalisch reagirende Dämpfe entwichen, dann der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, und die mit Salzsäure angesäuerte Lösung zur Trockene gebracht. Durch Behandeln mit absolutem Alkohol wurde das Chlorbarium entfernt. Auf Zusatz von Platinchlorid entstand

in der alkoholischen Lösung ein reichlicher Niederschlag, der in siedendem Wasser sich leicht löste und beim Erkalten in schönen, orangefarbenen, lebhaft glänzenden Octaëdern auskrystallisirte. Die Analyse zeigte, dass das Platindoppelsalz des *Tetramethylammoniumchlorürs* vorlag. Auffallend anders verhält sich der Aethylalkohol, welcher unter gleichen Bedingungen fast allen Salmiak unverändert lässt; die alkolische Lösung hinterliess beim Verdunsten nur eine kleine Menge zerfliesslichen Salzes, in welchem sich allerdings durch die Isocyanur- sowie die Senfölreaction die Gegenwart von Aethylamin darthun liess. (Ber. Chem. Ges. **8**. 458.)

**J. H. Gladstone** und **A. Tribe**, Ueber die Wirkung des *Kupferzinkelementes auf Chloroform, Bromoform und Jodoform*. Das Element wirkt auf Chloroform allein nicht ein; wenn aber Alkohol zugegen ist, so werden reichliche Mengen von Sumpfgas und etwas Aethylen entwickelt. Im Rückstand bleibt Zinkchloräthylat. Bromoform liefert unter denselben Bedingungen ebenfalls Sumpfgas und Aethylen, letzteres jedoch in grösseren Mengen als bei Chloroform. Jodoform endlich verhält sich wie Chloroform. (Chem. N. **31**. 159.)

**Setschenow**, Einwirkung der *Kohlensäure auf das Natriumacetat*. Lässt man Kohlensäure auf eine bei Zimmertemperatur gesättigte wässrige Lösung von Natriumacetat wirken, so bildet sich Natriumcarbonat und Essigsäure wird verdrängt. Vf. stellte die gesättigte Lösung in eine Kältemischung aus Kochsalz und Eis und leitete 4 Stunden lang Kohlensäure hindurch. Schon nach 15—20 Minuten kann man den Geruch der Essigsäure wahrnehmen. Denselben Versuch will Vf. mit Essigäther und Acetamid ausführen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 540.)

**Markownikoff**, Ueber die *Oxydation der Oxysäuren der Fettreihe*. (Ann. Chem. 176. 309; C.-Bl. 1875. 194.)

**Popoff**, Ueber die *Oxydation der α-Oxybuttersäure*. Vf. erklärt die Bildung der Essigsäure bei den Versuchen Markownikoff's (C.-Bl. 1875. 194) durch die Möglichkeit der Anwesenheit von β-Oxybuttersäure. Er fand, dass bei Einwirkung von Brom auf Buttersäure sich zwei Bromsäuren bilden und aus ihnen wieder zwei Oxysäuren. (Ber. Chem. Ges. **8**. 540.)

**A. Wichnegradsky**, Ueber drei *neue Pinakoline*. Dieselben wurden durch Synthese aus den Chloranhydriden der entsprechenden tertiären Säuren und den organischen Zinkverbindungen erhalten. Das Chloranhydrid der Trimethylessigsäure (1 Mol.) wird zu 2 Mol. Zinkäthyl hinzugegeben. Das auf diese Weise erhaltene Keton $CO\overset{C(CH_3)_3}{\underset{C_2H_5}{}}$ siedet bei 125,5°—126° und ist eine farblose Flüssigkeit von pfeffermünz-campherartigem Geruche. Es ist dies das *Butyläthylpinakolin*. Spec. Gew. bei 0°=0,831, bei 21°=0,810. Ausdehnungscoefficient 0—21°=0,00109. Das Chloranhydrid der Dimethyläthylessigsäure durch $PCl_5$ aus der entsprechenden Säure erhalten, siedet bei ungefähr 132° und zersetzt sich schwer mit Wasser. Aus diesem und Zinkmethyl erhielt Wichnegradsky ein mit dem eben beschriebenen isomeres Keton $\overset{C_2H_5}{\underset{(CH_3)_2}{}}>C—CO—CH_3$ *Methylamylpinakolin*. Es siedet bei 131,5°—132,5°. Farblose Flüssigkeit, die wie die vorhergehende riecht. Spec. Gew. bei 0°=0,842, bei 21°=0,825. Ausdehnungscoefficient bei 0—21°=0,00102. Bei der Oxydation erhält man Dimethyläthylessigsäure. Endlich erhielt er beim Einwirken des Chloranhydrids der Dimethyläthylessigsäure auf Zinkäthyl ein Keton $\overset{(CH_3)_2}{\underset{C_2H_5}{}}>C—CO—C_2H_5$. Es siedet bei 150,5°—151,5°. Farblose Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 0°=0,845, bei 21°=0,829. Ausdehnungscoefficient von 0—21°=0,00098. Bei der Oxydation erhält man Dimethyläthylessigsäure, die bei 186° siedet und durch ihre Salze erkannt wurde. Die Oxydation der drei Pinakoline zeigte, dass das Carboxyl mit dem tertiären Radical vereinigt bleibt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 541.)

**A. Michaelis** und **H. Lange**, Ueber die Einwirkung von *Phosphorchlorür auf Toluol*. Diese Reaction verläuft nicht analog der Einwirkung auf Benzol, sondern es wird von der $CH_3$-Gruppe einfach Wasserstoff abgespalten:

$$3\,\overset{C_6H_5.CH_3}{C_6H_5.CH_3} + 4PCl_3 = 3\,\overset{C_6H_5.CH}{\underset{C_6H_5.CH}{\|}} + 12HCl + 4P.$$

(Ber. Chem. Ges. **8**. 502.)

**H. Köhler** und **B. Aronheim**, Ueber eine neue *Synthese des Phenylisobutans*. Lässt man auf ein Gemisch von Isopropyljodid und Benzylchlorid Natrium in ätherischer Lösung einwirken, so erhält man leicht Phenylisobutan mit seinen bekannten Eigenschaften neben Diisopropyl und Dibenzyl. Das Phenylisobutan entstand, wie zu erwarten war, nach folgender Gleichung:

$$(CH_3)_2CHJ + CH_3C_6H_5Cl + Na_2 = NaCl + NaJ + (CH_3)_2CH.CH_2.C_6H_5.$$

(Ber. Chem. Ges. **8**. 509.)

**A. Michaelis**, Ueber das *Diazobenzol der Phosphorreihe*: *Diphosphobenzol*. Leitet man durch Kalihydrat getrocknetes, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, wie man es durch Erwärmen von Phosphor mit Kalilauge erhält, durch Phosphenylchlorid, so entweicht Salzsäure und unverändertes, aber nicht mehr selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und das Phosphenylchlorid geht allmälig (nach mehrtägigem Einleiten) in eine dicke, zähe, gelbliche Flüssigkeit über. Schon durch die Feuchtigkeit der Luft trübt sich diese, indem sich ein gelber Körper ausscheidet, durch hinzugefügten Alkohol oder Wasser tritt sofort eine reichliche Bildung dieses Körpers ein. Am besten eignet sich zur Abscheidung des letzteren Alkohol. Man bringt diesen in eine Reibschale, giebt die ölige Flüssigkeit hinzu und behandelt die sich ausscheidende gelbe Masse anhaltend mit dem Pistill. Anfangs zähe und harzartig wird die Masse allmälig spröde und zerfällt zuletzt zu einem schönen gelben Pulver. Dieses wurde anhaltend mit Alkohol ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet. Sehr vielfache Analysen ergaben dann Zahlen, welche nur mit der Formel $P_2C_6H_6O$ übereinstimmten. Danach ist die Verbindung als das Diazobenzol der Phosphorreihe anzusehen: $C_6H_5—P=P—OH$. Das Diphosphobenzol ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether sehr schwer und in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Es besitzt einen schwachen phosphinartigen Geruch und ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur völlig unveränderlich. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit starkem Rauche. Von Salpetersäure wird es in der Kälte kaum, in der Wärme leicht unter Entwickelung von rothen Dämpfen zu einer intensiv gelben Flüssigkeit gelöst. Durch längeres Erwärmen wird diese Flüssigkeit farblos und es hinterbleibt dann beim Eindampfen Phosphorsäure und Phosphenylsäure:

$$C_6H_5P + POH + 2H_2O + 4O = C_6H_5PO(OH)_2 + PO(OH)_3.$$

Die Zusammensetzung des Diphosphobenzols bestätigt die Ansicht Kekulé's, dass das freie Diazobenzol nicht $C_6H_4N_2$, sondern $C_6H_5N = N.OH$ zusammengesetzt sei.

Die Bildung des Diphosphobenzols kann nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

$$PH_3 + 2PC_6H_5Cl_2 = P<\begin{matrix}PC_6H_5Cl\\PC_6H_5Cl\end{matrix} + 2HCl$$

$$2P<\begin{matrix}PC_6H_5Cl\\PC_6H_5Cl\end{matrix} + 5C_2H_5OH = 2P_2C_6H_5OH + PC_6H_5O_3H_2 + PC_6H_5(C_2H_5)_2 + 3C_2H_5Cl + HCl.$$

Destillirt man die ursprüngliche dicke Flüssigkeit, aus welcher sich das Diphosphobenzol abscheidet, so geht Phosphenylchlorid über und es hinterbleibt ein schön rother Körper. Behandelt man diesen mit Alkohol, so erhält man ein feines Pulver von feurigstem Roth und von eminenter Deckkraft. Ueber die Natur desselben kann Vf. vorläufig noch nichts mittheilen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 499.)

**A. Michaelis** und **E. Benzinger**, Ueber *substituirte Derivate der Phosphenylsäure*. Durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphenylsäure und etwas Wasser bei 100° im geschlossenen Rohre entsteht *Paradibrombenzol* neben Phosphorsäure und Bromwasserstoff, aber keine bromirte Phosphenylsäure. — Mit rauchender Salpetersäure wurde *Nitrophosphenylsäure*, $C_6H_4(NO_2)PO(OH)_2$ erhalten. Weisse krystallinische Masse, bei 140° schmelzend, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Dargestellt wurden das Barium- und das Silbersalz. Durch Zinn und Salzsäure wird die Säure energisch zu Amidophosphenylsäure reducirt, welche in feinen, haarförmigen Nadeln krystallisirt und beim Erwärmen mit Kalilauge viel Ammoniak giebt. Mit der Untersuchung derselben sind die Vff. noch beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 500.)

**J. W. Brühl**, Die *Constitution der ganz substituirten Amido- und Phosphidosäuren. Verbindungen eines fünfwerthigen Stickstoffs und Phosphors*. Vf. theilt Versuche über das *Triäthylglykokoll* mit, welche zur Lösung der Frage nach der Constitution der oben genannten Körper beitragen und zugleich neue Belege für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs und Phosphors bieten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 479.)

**F. A. Pagel**, Ueber die *Umwandlung der Metabromorthosulphotoluolsäure in Orthokresolsulphosäure*. Am Schlusse seiner Untersuchung über die Metabromorthosulphotoluolsäure (C.-Bl. 1874. 515) theilt Weckwarth noch die Beobachtung mit, dass beim Kochen dieser Säure mit feuchtem Silberoxyd Bromsilber abgeschieden und Orthokresolsulphosäure gebildet werde, und glaubt dadurch einen bequemen Weg zur Darstellung verschiedener Kresolverbindungen angedeutet zu haben (Ann. Chem. **172**. 201). Dies hat sich, wie Vf. gefunden, nicht bestätigt. Es wird zwar durch Silberoxyd Brom fortgenommen, dass dabei aber eine Kresolsulphosäure gebildet werde, lässt sich aus seinen Versuchen nicht folgern; jedenfalls gestatten diese den Schluss, dass eine bequeme Methode zur Darstellung der Kresolsulphosäure von bestimmter Constitution darauf nicht gegründet werden kann. (Ann. Chem. **176**. 301.)

**H. Hübner** und **C. Rudolph**, Ueber *Nitranilide* und deren Verhalten gegen Wasserstoff. (Ber. Chem. Ges. **8**. 471.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Thudichum**, Ueber die *Constitution des Gehirns*. Vf. giebt folgende Verbindungen als die Bestandtheile des Gehirnes an:

*Schwefelhaltige Verbindungen*:

| | |
|---|---|
| Albumin | $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ |

*Phosphorhaltige Verbindungen aus der Kephalingruppe*:

| | |
|---|---|
| Kephalin | $C_{42}H_{79}NPO_{13}$ |
| Kephaloidin | $C_{42}H_{79}NPO_{13}$ |
| Oxykephalin | $C_{42}H_{79}NPO_{14}$ |
| Peroxykephalin | $C_{42}H_{79}NPO_{15}$ |
| Amidokephalin | $C_{48}H_{80}N_2PO_{13}$ |

Verbindungen mit $PtCl_4$; $CdCl_2$; Pb; Säuren, Basen und Salzen.

*Aus der Myelingruppe*:

| | |
|---|---|
| Myelin | $C_{40}H_{85}NPO_8$ |
| Oxymyelin | $C_{40}H_{75}NPO_{10}$ |
| Amidomyelin | $C_{40}H_{83}N_2PO_{10}$ |

Verbindungen wie beim Kephalin.

*Aus der Lecithingruppe.*

| | |
|---|---|
| Lecithin | $C_{42}H_{82}NPO_9$ |

Verbindungen wie beim Kephalin.

*Stickstoffhaltige Verbindungen*:

| | |
|---|---|
| Cerebrin | $C_{24}H_{45}N_2O_3$ |
| Stearoconot | $C_{24}H_{45}N_2O_5$ |
| Phrenosin | $C_{24}H_{47}NO_8$ |
| Kerasin | $C_{46}H_{91}NO_7$ |
| Harnsäure und Verwandte | |
| Eine neue Säure | |
| Extractive Alkaloide Nr. 1 u. 2. | |
| Harnstoff und Amidosäuren | |

*Sauerstoffhaltige Verbindungen*:

| | |
|---|---|
| Cholesterin | $C_{26}H_{44}O$ |
| Inosit | $C_6H_{12}O_6$ |
| Milchsäure und Ameisensäure | |
| Fette und fette Säuren | |

*Anorganische Verbindungen*:

$H_2SO_4$; HCl; $P_2O_5$; $CO_2$; $H_2OK$; Na; $NH_3$; Ca; Mg; Cu; Fe; Mn.

(Chem. News. **31**. 112.)

**B. Kistiakowsky**, Ein Beitrag zur Charakteristik der *Pankreaspeptone*. Vf. stellte sich zunächst die Aufgabe, Fibrin mit dem aus ihm hervorgehenden Pepton bezüglich der Elementarzusammensetzung zu vergleichen. Das Fibrin war durch Behandlung mit 3pctiger Kochsalzlösung, lange fortgesetztes Wässern und Ausziehen mit Alkohol und Aether möglichst gereinigt und gab 52,32 C, 7,07 H, 16,23 N, 1,35 S, 23,03 O. Die Verdauung geschah mit dem durch Glycerinextract erhaltenen Pankreasferment; sie wurde nur so lange fortgesetzt, als nöthig war, das Fibrin zu lösen, das Pepton durch Alkohol gefällt und durch Auswaschen mit Alkohol von Leucin befreit, dann noch mit Silberoxyd behandelt. Die Lösung fluorescirte stark. Die Analyse ergab: 42,72 C, 7,13 H, 15,92 N, 1,03 S, 33,2 O, somit eine erhebliche Abweichung vom angewendeten Fibrin. Fast die gleiche Zusammensetzung, nämlich C 43,4 H, 7,02 N, 16,16 S, 0,78 O, 32,74 und dieselben physiologischen Eigenschaften, auch dieselben Reactionen gegen Metallsalze zeigte das aus Pflanzencasein dargestellte Pepton. Zur Vergleichung stellte Vf. aus demselben Pflanzencasein (aus Mandeln) Pepton dar durch Einwirkung von Pepsin und Salzsäure. Die Elementaranalyse desselben ergab eine geringe Abweichung von Pankreaspepton nämlich: 46,67 C, 7,12 H, 16,3 N, 0,93 S, 28,98 O. Die Bildung von Pepton durch die Magenverdauung ist nach Vf. nicht von Gasentwicklung begleitet; auch bei der Pankreasverdauung konnte Vf. eine solche nicht beobachten. Vergl. dagegen Hüfner, C.-Bl. 1874. 549. (Pflüger's Arch. 9 428; Med. C.-Bl. 1875. 382.)

**P. Champion** und **H. Pellet**, Ueber die *Aequivalenz der Alkalien in der Zuckerrübe*. (C. r. **80**. 1014.)

**A. Béchamp**, Ueber die im *Weine* ausser der Glykose enthaltenen *optisch activen Substanzen*. (C. r. **80**. 967.)

**E. J. Maumené** macht hierzu Bemerkungen. (C. r. **80**. 1026.)

**Lawes** und **Rothamstedt**, Ueber die *Dauer der Wirkung verschiedener Dünger*. (Ann Chim. Phys. [5] **4**. 557.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**A. A. Hayes**, Ueber die weite Verbreitung des *Vanadins* und sein Vorkommen mit Phosphor in verschiedenen Gesteinen. (Chem. N. **31**. 166.)

**A. H. Church**, Analyse einiger *Mineralien* aus Cornwall: Speckstein, gediegenes Gold, gediegenes Silber. (Chem. N. **31**. 153.)

**St. Maskelyne**, Ueber *Andrewsit* und *Chalkosiderit*. Das erstere Mineral kommt in Cornwall vor, bildet kugelige dunkelgrüne Stücke und zeigt in seinem Aeussern eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Wavellit. Es kommt in Gängen von Eisen führendem Quarz vor und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $2Fe_2P_2O_8 + Fe_2H_6O_6 + CuH_2O_2 + 4H_2O$.

Das zweite Mineral begleitet den Andrewsit und bildet grosse grüne Krystalle. (Chem. N. 31. 213.)

**J. W. Thomas,** Ueber die in den *Kohlen von Süd-Wales eingeschlossenen Gase.* Unter Anwendung der Sprengel'schen Luftpumpe konnte aus den betreffenden Kohlen kein Gas extrahirt werden. Man musste die Kohle wenigstens auf 100° erhitzen. Die bituminösen Arten lieferten die geringste Menge von Gas, dagegen Anthracit die grösste. Die Gase bestanden aus Sumpfgas, Kohlensäure und Stickstoff in sehr wechselnden Verhältnissen. (Chem. N. **31.** 181.)

## 7. Analytische Chemie.

**S. Kern,** Ueber einen *Schwefelwasserstoffapparat.* Zur Entwicklung kleiner Mengen Schwefelwasserstoff hat sich Vf. folgende Vorrichtung construirt. Ein Glascylinder von 5 Centimtr. Durchmesser und 2 Mtr. Höhe wird etwa zur Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, dann eine mit Wachs getränkte Korkscheibe von 5 Mtr. Dicke, welche von zahlreichen, nicht zu weiten Löchern durchbohrt ist, so hineingeschoben, dass sie noch über der Oberfläche der Schwefelsäure steht. Hierauf werden einige Stücke Schwefeleisen gebracht, der Cylinder mit einem durchbohrten Kork verschlossen, letzterer mit einer Gasableitungsröhre und diese mit einem Quetschhahn versehen. Beim Gebrauch öffnet man den Quetschhahn und neigt den Cylinder, damit die Flüssigkeit mit dem Schwefeleisen in Berührung kommt. (Chem. N. **31.** 193.)

**Malligand,** Beschreibung eines Apparates zum *Titriren des Alkohols in den Weinen.* Eine Commission, bestehend aus Dumas, Desains, Thenard berichtet eingehend über diesen Apparat. Der Bericht enthält zuerst eine ausführliche Beschreibung der Construction und des Gebrauches desselben und dann neun ausgedehnte Versuchsreihen mit sehr verschiedenen Weinsorten. (C. r. **80.** 1114.)

**Berthelot,** Ueber die *Auffindung von Alkohol im käuflichen Holzgeist.* Man erhitzt den zu untersuchenden Methylalkol mit dem zweifachen Gewicht conc. Schwefelsäure. Hierbei giebt der reine Methylalkohol nur gasförmigen Methyläther, welcher vollständig von Wasser und conc. Schwefelsäure gelöst wird. Aethylalkohol dagegen giebt Aethylen, ein Gas, welches im Wasser und in conc. Schwefelsäure (wenigstens während der kurzen Versuchsdauer) unlöslich ist; das Aethylen kann dann gemessen und durch Brom absorbirt werden. Arbeitet man mit genügender Vorsicht, so lässt sich auf diese Weise noch 1—2 p. c. Alkohol nachweisen. Aceton und andere normale Verunreinigungen des Holzgeistes geben bei der gleichen Behandlung Kohlensäure und Kohlenoxyd, aber kein Aethylen. (C. r. **80.** 1039.)

**A. Riche** und **Ch. Bardy,** *Auffindung von Methylalkohol im Weingeist.* Wenn man grössere Mengen eines Weingeistes, der 10—15 p. c. Methylalkohol enthält, destillirt, so ist es allerdings möglich, zuerst eine Fraction zu erhalten, welche unterhalb 78° siedet. Die Vff. haben zunächst versucht, den Methylalkohol in dieser Fraction durch Umwandlung desselben in Oxalsäuremethyläther zu bestimmen. Zwar erhält man bei Anwendung von reinem Methylalkohol hierdurch ein krystallinisches Oxalat, selbst dann, wenn man nur geringe Quantitäten zur Verfügung hat; sind aber grössere Mengen von Aethylalkohol zugegen, so lösen sich die Krystalle des Methyloxalates in dem Aethyloxalate auf und es gelingt auf diese Weise nicht beide Alkohole zu trennen. Enthält das alkoholische Gemenge nur 5—10 p. c. Methylalkohol, so erhält man durch Destillation gar keine unter 78° siedende Fraction.

Die Vff. haben daher ein anderes Verfahren eingeschlagen, welches darin besteht, die Alkohole in gefärbte Aethyl- resp. Methylanilinverbindungen umzuwandeln. Unter genauer Einhaltung folgender Vorschriften wird man gute Resultate erhalten. Man bringt in einen Ballon 10 CC. des zu untersuchenden Alkohols, 15 Grm. Jod und 2 Grm. rothen Phosphor, destillirt und fängt das Destillat in 30—40 CC. Wasser auf. Das alkoholische Jodür, welches sich am Boden der Vorlage abscheidet, wird mittels eines Trichters, den man mit dem Finger verschliesst, getrennt und in einen Ballon, in welchem schon 6 CC. Anilin sind, gebracht. Das Gemenge beider erhitzt sich. Man unterstützt die Reaction durch Eintauchen des Gefässes in warmes Wasser und moderirt sie, wenn nöthig, durch Abkühlen. Nach Verlauf einer Stunde giesst man sehr heisses Wasser in den Ballon, um die entstandenen Krystalle zu lösen, und bringt die Flüssigkeit zum Sieden, bis dieselbe vollkommen klar ist. Man setzt jetzt eine Kalilauge hinzu, welche die Alkaloide in Form eines aufschwimmenden Oeles frei macht; dieses bringt man durch Nachgiessen von Wasser bis in den oberen Theil des Ballonhalses. Die Oxydation der Alkaloide kann durch Zinnchlorid, durch Jod oder durch chlors. Kali ausgeführt werden, oder besser noch durch ein von Hofmann angegebenes Gemenge, welches aus 100 Grm. Quarzsand, 2 Grm. Chlornatrium und 3 Grm. salpeters. Kupfer besteht. Man nimmt 10 Grm. dieses Gemenges, giesst 1 CC. des öligen Productes hinzu und mischt sorgfältig mittels eines Glasstabes, dann bringt man das Gemenge in eine Glasröhre von 2 Centmtr. Durchmesser, welche man

8—10 Stunden lang im Wasserbade auf 90° erhitzt. Man erschöpft hiernach das Product durch dreimalige Behandlung mit warmem Alkohol, welchen man abfiltrirt und auf 100 CC. eindampft. Enthielt der zu prüfende Alkohol nur Aethylalkohol, so zeigt das zuletzt erhaltene Reactionsproduct eine röthliche Färbung; war dagegen 1 p. c. Methylalkohol darin enthalten, so zeigt das Product eine deutlich violette Farbe; bei 2,5 p. c. ist das Violett sehr bestimmt und bei 5—10 p. c. schon auffallend dunkel. Die Vff. geben nun verschiedene Methoden an, durch welche man durch colorimetrische Vergleichung des Farbentones mit Probeflüssigkeiten den Procentgehalt an Methylalkohol genau finden kann. (C. r. **80**. 1076.)

## 8. Technische Chemie.

**N. Gerber**, *Milchuntersuchungen.* (Bull. soc. Chim. Par. [N.S.] **23**. 342.)

**P. Thibault**, Ueber einen neuen *Apparat zur continuirlichen Darstellung von Superphosphaten.* Der Apparat besteht aus zwei Elevatoren, der eine mit Kästen von Holz zur Aufhebung des Phosphates, der andere mit Kästen aus Guttapercha zur Aufhebung der Schwefelsäure. Beide werden in eine Knetmühle geschüttet und durch deren Thätigkeit durch ein weites Rohr gepresst, dessen Wände mit Blei ausgefüttert sind. So gelangt der Teig in steinerne Behälter, in denen sich der Process der Superphosphatbildung vollendet. Es liegen vier solche Behälter nebeneinander und sind durch Zwischenmauern getrennt. Die Röhre, welche den Teig zuführt, kann so gedreht werden, dass sie denselben bald in den einen bald in den anderen Behälter leitet. Ueber der Knetmühle ist ein Gasfang angebracht, welcher die sich entwickelnden sauren Dämpfe vollständig abzieht. Diese gehen durch einen gusseisernen mit Blei ausgeschlagenen und mit Coaksstücken gefüllten Cylinder, durch welchen ein Strom kalten Wassers fliesst. Hierdurch werden sie vollständig condensirt. Die sich entwickelnden Dämpfe enthalten bekanntlich Fluorsilicium, Fluorwasserstoffsäure und bei Anwendung gewisser Phosphate auch Jodwasserstoffsäure, ferner Kohlensäure, in einigen Fällen Schwefelwasserstoff und namentlich bei der Verarbeitung von Guano sehr unangenehm riechende Verbindungen. Diese gesundheitswidrigen Gase werden durch den Condensator beseitigt. (C. r. **80**. 1144.)

**C. Wittenström**, *Schweissofen mit Gasfeuerung und Regeneratoren.* (Pol. C.-Bl. **29**. 487.)

**F. Frese**, Specielle Beschreibung einer, *trocknen Gasuhr.* (Mitth. d. hannov. Gew.-Ver. 1875. 70.)

**Hill**, Verfahren zur *Reinigung des Gaswassers* behufs der Verwendung *zur Reinigung des Leuchtgases.* Ein Kessel ist durch ein Rohr mit einem Scrubber verbunden, durch welchen das zu reinigende vorher erwärmte Gaswasser auf seinem Weg zum Kessel herabläuft. In letzterem wird das Gaswasser auf 85° C. erhitzt, wobei sich der grösste Theil des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure neben etwas Ammoniak entwickelt. Diese Gase gehen durch ein zweites Rohr von dem Kessel in den Scrubber, in welchen sie am unteren Ende eintreten. Während sie so im Scrubber aufsteigen, begegnen sie dem warmen Gaswasser. Das Ammoniak wird zum grossen Theil durch die Coaks im Scrubber condensirt und fliesst mit dem Gaswasser wieder in den Kessel, während die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff mit wenig Ammoniak aus dem oberen Theil des Scrubber entweichen. Um noch etwas Ammoniak zurückzuhalten, kann man die austretenden Gase durch eine Säure gehen lassen. Der Zufluss des Gaswassers wird genau nach dem Abfluss regulirt. Die Wärme des abfliessenden gereinigten Ammoniakwassers benutzt man, um das rohe Gaswasser vorzuwärmen. Die ausgetriebenen Gase, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, kann man durch Eisenoxydreiniger leiten, um den Schwefel zu gewinnen; die Kohlensäure lässt man durch den Schornstein entweichen. Die gewonnene gereinigte Ammoniakflüssigkeit wird zur Reinigung des Leuchtgases von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff benutzt. (Journ. f. Gasbeleuchtung. 1875. 98.)

# Untersuchungen über die Eiweisskörper,

von

W. Knop.

(Fortsetzung.)

Die Gründe, aus welchen sich die in vor. Nr. S. 399 aufgestellte Gruppirung des Eiweisses ergiebt, sind folgende:

1. Zuerst stimmt die nach der Formel berechnete procentische Zusammensetzung des Eiweisses so scharf mit derjenigen überein, welche aus den Analysen der Eiweisskörper sich ergiebt, wie man es nur erwarten kann, wenn die Formel die wahre Gruppirung des schwefelfreien Albumins ausdrückt, wie folgende Vergleichung ausweist. Es sind den aus der Berechnung nach der Formel hervorgehenden Zahlen diejenigen beigefügt, welche Fittig in seinem Grundrisse der Chemie S. 350 als procentische Zusammensetzung des Albumins angiebt, nur sind auch diese hier für schwefelfreie Substanz berechnet. Diese Vergleichung giebt aber:

| | | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{16}$ | = 192 | 54,39 | 54,37 |
| $H_{25}$ | = 25 | 7,08 | 7,12 |
| $N_4$ | = 56 | 15,86 | 15,75 |
| $O_5$ | = 80 | 22,67 | 22,76 |
| | 353 | 100,00 | 100,00 |

2. Zum Bromiren des Eiweisses und Abtrennen der Bromdioxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure sind, wie der Versuch lehrt, 50 C.-C. oder 150 Grm. Brom erforderlich.

Die oben aufgestellte Formel des Eiweisses aber nimmt in Anspruch:

4 Aeq. Brom zur Zersetzung von $2.H_2O$, um $O_2$ dem Leucin, oder ein O dem Leucin und ein O dem Tyrosin anzuheften.

2 Aeq. Brom zum Ausdrängen von einem H aus dem Leucin und einem H aus dem Tyrosin, um mittels $H_2$ die Imidgruppe in Ammoniak umzuwandeln.

1 Aeq. Brom zur Oxydation von CN, um $CNO_4$ zu bilden. Diese Gruppe zwei Mal genommen $= C_2N_2O$ giebt dann durch Aufnahme von $3.H_2O$ : Kohlensäure + Ammoniak $= C_2O_4 + 2.NH_3$.

Es werden also der Formel gemäss 7 Aeq. Brom gefordert, um 353 Gewichtstheile Eiweiss oder 158 Grm. Brom, um 100 Albumin umzugestalten.

Bei vielfach wiederholten Darstellungen zeigte sich nun, dass, wenn man die saure Bromlösung eine Nacht hindurch auf das gepulverte Eiweiss einwirken lässt, die Mischung in der Retorte darauf noch 4—5 Stdn. auf nur 50° im Wasserbade erwärmt und erst dann das Wasser zum Sieden erhitzt und die Retorte noch eine Stunde in fast siedendem Wasser erhält, bevor man den absoluten Alkohol in die Retorte giesst, ungefähr 2 C.-C. = 6 Grm. Brom im Ganzen abdestilliren, dass also 100 Grm. lufttrocknes Eiereiweiss 144 Grm. Brom in Anspruch nehmen. Das lufttrockne Eiereiweiss aber enthält 5 p. c. Feuchtigkeit und 3 p. c. Salze und Fett. Man hat in 100 Grm. natürlichem Eiweiss also nur 92 Grm. Albumin.

144 Brom : 92 Eiweiss verhält sich wie 157 Brom zu 100 Eiweiss. Die oben nach der Formel berechnete Menge kommt also der thatsächlich gebrauchten ganz nahe.

3. Dass das Ammoniak, dessen Molekül oben in der Formel der bromirten Säure aufgenommen ist, im Eiweiss nicht fertig, sondern als Imid vorhanden ist, folgt daraus, dass nur unter solcher Bedingung die beiden H, welche aus dem Leucin

und Tyrosin bei deren Bromaufnahme ausgetrieben werden, jenes Ammoniakmolekül erzeugen können. Würde andererseits eins dieser H nicht wieder mit in die neue Verbindung eingeführt, so würde dasselbe die bedeutende Menge von 80 Gewthln. Brom mehr als thatsächlich gebraucht wird, fordern, und sich als HBr ausscheiden.

4. Dass endlich die Gruppe CN nicht Cyan, sondern wirklich die Hälfte des Oxalsäurenitrils darstellt, geht aus dem Verhalten des Eiweisses bei dem Bromiren hervor. Wäre nämlich im Eiweiss eine Cyangruppe enthalten, so würde diese, weil sie thatsächlich von den übrigen Gruppen bei der Entstehung der neuen Säure ausgeschieden wird, entweder als Bromcyan entweichen, oder zu Cyansäure oxydirt werden. Es müssten also gleich Anfangs bei dem Bromiren Bromcyan oder die Zersetzungsproducte der Cyansäure, Kohlensäure und Ammoniak, reichlich auftreten. Es erscheint aber von Cyanverbindungen und von Kohlensäure bei dem Bromiren keine Spur, die Kohlensäure tritt erst dann aus, wenn Alkohol zu dem gebromten Eiweiss hinzugegossen wird, und von Ammoniak fand sich bei directer Prüfung der gezinkten Lösung der bromirten Eiweisskörper nur so viel, wie es einer Ausscheidung von 2 bis 3 p. c. vom Gewichte des Eiweisses entspricht. Die Gruppe CN ist also nicht Cyan.

Bromirt man 100 Grm. Eiweiss mit der Lösung von nur 40 C.-C. = 120 Grm. Brom in 200 C.-C. Bromwasserstoffsäure und fügt, wenn Alles gelöst ist, 200 C.-C. Wasser statt Alkohol dazu, bringt den Retorteninhalt zum Sieden, und lässt so lange fortsieden, bis alle gebromte Eiweisssubstanz vollständig gelöst und die Flüssigkeit fast farblos geworden ist, sättigt dann die Flüssigkeit mit Zink oder unterlässt diese Operation, fügt aber jedenfalls Ammoniak im Ueberschusse zu der Flüssigkeit, so fällt ein Zusatz von Chlorcalciumlösung jedesmal eine geringe Menge oxalsauren Kalk neben kohlensaurem aus. Man erhält davon immer nur einige Centigrm., mag man 10, 20 oder 50 Grm. Eiweiss bromirt haben, ein Zeichen, dass die Oxalsäure nicht durch Oxydation aus dem Eiweiss gebildet wird, dass sie vielmehr immer nur als ein Rest der zuletzt nicht mehr scharf abgegrenzten Umwandlung einer Kohlenstickstoffgruppe ist, die nur Wasser braucht, um in Oxalsäure sich umzusetzen und statt deren Kohlensäure liefert, wenn das Brom durch Wasserzersetzung oxydirend wirkt.

Aber noch mehr. Löst man 20 Grm. Oxalsäure in absolutem Alkohol, stellt das Gefäss in kaltes Wasser und giesst wiederholt geringe Mengen der Lösung des Broms in Bromwasserstoffsäure nach, so beobachtet man, dass die Reaction der Oxalsäure nach und nach abnimmt und endlich ganz verschwindet, ohne dass Kohlens. entwiche. Kühlt man nicht ab und fügt die ganze Menge der erforderlichen Bromlösung auf einmal zur alkoholischen Oxalsäurelösung, so erhitzt sich die Mischung zum Sieden und es wird Bromdampf und Kohlensäure stürmisch aus dem Gefässe geworfen. Nach 24 Stdn. bei stetem Abkühlen ist keine Oxalsäure mehr in der Lösung nachzuweisen. Entfernt man zu der Zeit, wo Kalksalze in Proben dieser Flüssigkeit, die man mit Ammoniak übersättigt hat, keinen Niederschlag mehr geben, das überschüssige Brom durch Absättigen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit durch Zink, sättigt damit auch alle noch vorhandene Bromwasserstoffsäure, fällt darauf aus dieser Lösung die Bromwasserstoffsäure mit einer durch Essigsäure stark sauer gemachten Bleizuckerlösung und verfährt noch weiter gerade so, wie oben zur Darstellung des krystallinischen Kalksalzes angegeben, so erhält man in der That ein Salz von ganz demselben Ansehen und Verhalten, wie es das aus Eiweiss bereitete krystallinische Salz zeigt. Dieses direct aus Oxalsäure dargestellte Salz ist bromfrei, es ist zwar noch nicht analysirt, es versteht sich aber ganz von selbst, dass es wie jenes Salz den Kohlenstoff nur in Form einer Kohlensäureätherverbindung enthalten kann. Essigsäure (etwa vom Bleizucker herrührend) enthielt es nicht.

Die Gruppe CN, oder verdoppelt $C_2N_2$ geschrieben, welche allein aus dem Eiweiss ausgestossen wird, wenn sich die Bromdioxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure bildet, verhält sich also genau so, wie das Nitril der Oxalsäure sich verhalten müsste.

Die Entstehung der Oxalsäure in den Pflanzen und im Thierkörper lässt sich bei Annahme der vorgeschlagenen Eiweissformel ohne Weiteres ableiten. Es braucht dabei keinerlei Oxydation, sondern nur Wasseraufnahme stattzufinden. Jede Degeneration des Eiweisses also kann zum Freiwerden von Oxalsäure Veranlassung geben, und auf solchem Wege mögen auch die oxalsauren Salze im Harne und die oxalsäurehaltigen Blasensteine entstehen.

Es hat auf den ersten Blick etwas Anregendes, statt der Imidgruppe Amid in das obige Schema, und statt des Oxalsäurenitrils Cyan einzuführen. Beide Glieder zusammengefasst würden dann Cyanamid liefern. Dieses geht bekanntlich durch blosse Wasseraufnahme in Harnstoff über und man hätte sofort eine Erklärung für die Entstehung des Harnstoffes aus Eiweiss. Allein schon die nach einer solchen Abänderung berechnete procentische Zusammensetzung des Eiweisses passt schlechter zu der aus den Analysen des Eiweisses abgeleiteten, es würden ferner, um das eine Atom H zu oxydiren, das nun überschüssig bliebe, 80 Grm. Brom mehr von 353 Grm. Eiweiss verbraucht werden, als es thatsächlich geschieht, und es würde sich der Harnstoff sicherlich gleich beim Bromiren in Kohlensäure und Bromammonium zersetzen. Die Harnstoffgruppe ist im Eiweiss nicht so weit fertig vorhanden. Kohn wird binnen Kurzem weitere Resultate veröffentlichen, welche er bei der Behandlung von Caseïn und Horn nach demselben Verfahren erhalten hat, und nachweisen, dass im Horne wie im Caseïn die Oxalsäurenitrilgruppe noch enthalten ist. Endstünde der Harnstoff durch eine Molecularumsetzung der Nitrilgruppe in Cyan, so dürfte man wohl erwarten, dass sie in einem so weit umgesetzten Eiweissabkömmlinge, wie das Horn es ist, nicht mehr sich vorfände. Kohn aber erhielt aus Horn dasselbe krystallisirte Salz, wie ich es aus dem Eiweiss dargestellt habe, und wird demnächst zeigen, dass eine andere von den oben aufgezählten Gruppen in der aus Horn dargestellten bromirten Säure fehlt.

Der Harnstoff wird höchst wahrscheinlich nicht aus dem Oxalsäurenitril erzeugt. Es sind aus dem Eiweiss aber verschiedene Körper dargestellt, deren Entstehung aus den oben aufgezählten Gruppen nun noch zu erklären übrig bleibt. So ist u. a. auch schon Amidovaleriansäure neben dem Leucin (der Amidocapronsäure) erhalten worden. Zieht man nun die Imidgruppe mit dem Leucin zusammen und subtrahirt davon den Valeriansäurealdehyd, so erhält man

$$C_6H_{14}N_2O_2 - C_5H_{10}O = CH_4N_2O \text{ Harnstoff},$$

und man überzeugt sich, dass die Harnstoffbildung complicirter sein kann, als man anfangs annimmt.

Immerhin ist es denkbar, dass jenes Nitril zum Theil doch im Organismus in Cyan umgewandelt wird und dass der Schwefelgehalt des Eiweisses als Schwefelcyan demselben beigemengt bleibt, sowie dass die Schwefelcyanwasserstoffsäure des Speichels auf solche Weise gebildet wird. Wie mir aber durch eine mündliche Mittheilung bekannt geworden, hat Dr. Drechsel durch vorsichtige Oxydation des Eiweisses Sulfocarbaminsäure erhalten. Diese Thatsache spricht ebenfalls mehr zu Gunsten der Annahme, dass diese Säure aus dem Nitril der Oxalsäure und nicht aus Cyan erzeugt wird, und da wir auch eine Sulphocarbaminsäure kennen, so kann man wohl die Frage stellen, ob der Schwefelgehalt in dem Eiweiss nicht etwa in dieser letzteren Form Antheil an der Zusammensetzung des natürlichen Eiweisses nimmt. Dass der Schwefelgehalt des Eiweisses constant sei, dass er in die Formel desselben mit aufgenommen werden müsse, geht aus den Thatsachen nicht hervor, der Schwefelgehalt scheint eher zu wechseln. Bedenkt man nun, dass das Eiweiss in jugendlichen Pflanzenzellen sich bildet und in der wachsenden Zelle verbraucht wird, so erscheint es eher wahrscheinlich als unwahrscheinlich, dass die geschwefelte Substanz der Eiweisskörper aus einer jener Gruppen in geringen Mengen forterzeugt und darauf wieder verbraucht, und darum immer in nur geringen veränderlichen Mengen im natürlichen Eiweiss vorgefunden wird. Ueber diese Punkte soll in der späteren Ab-

handlung nach Beendigung der Untersuchungen über die übrigen Eingangs aufgezählten gebromten Eiweisskörper weiter verhandelt werden.

Ist nun die oben besprochene Gruppe CN wirklich die Hälfte vom Molekül des Oxalsäurenitrils, so müssen alle oben vorläufig aufgestellten Formeln verdoppelt werden und es ist also die Formel:

vom Eiweiss mindestens $= C_{32}H_{50}N_8O_{10}$
der gebromten Säure $= C_{30}H_{54}Br_4N_6O_{16}$

Es ist oben gleich Eingangs angegeben, dass bei der Behandlung von Leim, Horn, Haar, Federn, Blase etc. mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur und bei 50° bisher keine constanten Verbindungen erhalten wurden. Dieses gilt namentlich von den bei 50° erhaltenen Körpern. Was die bei gewöhnlicher Temperatur bromirten Substanzen anbetrifft, so zeigten auch diese bisher noch Schwankungen im Bromgehalte, unter denselben aber wurde ein Mal ein gebromtes Eiweiss und auch ein gebromtes Caseïn erhalten, deren Zusammensetzung sich so natürlich an die der neuen gebromten Säuren anschliesst, dass dieselben unmöglich als zufällige Producte angesehen werden können. Die Schwierigkeiten, welche sich der Reindarstellung dieser anderen Verbindungen bis jetzt noch entgegenstellen, werden sich später, bei grösserer Vertrautheit mit ihren Eigenschaften, wobl heben lassen.

Von einem solchen bei gewöhnlicher Temperatur vom Eiweiss und Caseïn erhaltenen Producte folgen hier die Analysen.

Das gebromte Eiweiss war ein hellbrombraunes Pulver, und es führt die Vergleichung der nach der Formel berechneten Zusammensetzung mit der gefundenen zu folgenden Zahlen:

| | | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{60}$ | = 720 | 44,74 | 44,24 |
| $H_{97}$ | = 97 | 6,02 | 6,18 |
| $Br_3$ | = 240 | 14,92 | 14,65 |
| $N_{12}$ | = 168 | 11,12 | 11,65 |
| $O_{24}$ | = 384 | 23,20 | 23,28 |
| | 1609 | 100,00 | 100,00 |

Die vorstehende und folgende Analyse zeigt, wie sehr bei der Beurtheilung der Resultate bei diesen gebromten Körpern das hohe Atomgewicht des Broms zu Gunsten einschlägt. So verhält es sich auch bei allen übrigen Analysen, die hier anzuführen, der Raum nicht gestattete.

Denkt man sich nun in vorstehendem Körper von der Zusammensetzung $C_{60}H_{97}Br_3N_{12}O_{24}$ das Brom rückwärts wiederum durch Wasserstoff ersetzt, so erhält man: $C_{60}H_{100}N_{12}O_{24}$.

Nehmen wir nun auch hier, consequent dem obigen Schema, für Eiweiss an, die Oxalsäurenitrilgruppe sei durch das Brom abgeschieden, so dass der Rest nur noch bestehen kann in Imid, Leucin und Tyrosin, und dass auch hier wiederum das Leucin in Oxyleucin übergegangen sei, so haben wir

$HN$ Imid
$C_6H_{13}NO_2$ Leucin + O
$C_9H_{11}NO_3$ Tyrosin

$C_{15}H_{25}N_3O_6$ und diese Formel vier Mal
$= C_{60}H_{100}N_{12}O_{24}$

also gerade so, wie sie durch die Analyse gefunden wurde.

Demnach ist die kleinste mögliche Formel des Eiweisses auch noch nicht die oben angeführte, sondern folgende:

$C_{64}H_{100}N_{16}O_{20}$.

Die $O_4$ mehr im gebromten Eiweiss sind beim Bromiren durch Wasserzersetzung hinzugetreten. Die Analysen dieses kalt gebromten Eiweisses bestätigen also die Behauptung, dass dasselbe wie aus Oxalsäurenitril, Imid, Leucin u. Tyrosin aufgebaut betrachtet werden kann, womit aber ebenso wenig behauptet werden soll, dass diese Gruppen präformirt im Eiweiss enthalten seien, als dass die bromirte Säure Wasser, Ammoniak, Bromdioxyleucin u. Bromtyrosin fertig einschliesse, der Name der Säure soll nur ausdrücken, dass sie sich in diese Gruppen **gerade auf** spalten lässt.

(Schluss in nächster Nr.)

---

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber G. Kastel's Verfahren, aus Eisenerz oder eisenhaltiger Schlacke direct schmiedbares Eisen und Stahl zu erzeugen.** Die bisher in den Vorschlag gebrachten Methoden zur directen Darstellung des Eisens aus seinen Erzen gehen alle davon aus, durch innige Mengung der Erze mit Kohle und Glühen dieses Gemenges einen Eisenschwamm darzustellen, welcher dann in dem nämlichen oder einem zweiten Ofen bei stärkerer Hitze geschmolzen und so von der ihm anhaftenden Schlacke getrennt werden soll. Erst C. W. SIEMENS hat auf neue Wege aufmerksam gemacht und wenigstens bei seinem „Cascaden-Ofen" ein wirklich neues Princip in Anwendung gebracht, indem er „geschmolzenes Erz" durch eingemengte Kohle zu reduciren versuchte. Es bedarf keiner besonderen Erklärung, welche Vortheile diese Art der „Präcipitation" des metallischen Eisens aus dem heiss geschmolzenen Bade für die bessere Abscheidung der Schlacke bieten müsste, wobei überdies im Cascaden-Ofen die Schlacke als specifisch leichter sich oben ansammeln und das reducirte Eisen vor Verbrennung schützen kann. Leider hat SIEMENS bisher die Versuche mit diesem Ofen aufgegeben, da das Ausbringen schwankend und angeblich nur von der Geschicklichkeit der Arbeiter abhängig war, und hauptsächlich aus letzterem Grunde einem mehr maschinell bedienten Ofen, dem „Rotator", gegriffen. In demselben geht jedoch, wie ein längeres Studium des Rotator-Processes in Birmingham dem Vf. gezeigt hat, der Reduction des Erze nicht ein Schmelzen derselben voran, sondern die Reduction tritt schon während der mechanischen Mischung in der Glühhitze ein und ist vor dem Schmelzen der Schlacke beendet; es bildet sich mithin, ganz wie bei den anderen Methoden der directen Eisenerzeugung, ein trockener, von Schlacke gleichmässig durchsetzter Eisenschwamm, dessen Zusammenschweissen (Luppenbildung) mit grossem Calo und Bildung eisenreicher Schlacke verbunden ist.

Das Einschmelzen der Erze genügt, so viel Vortheile es an sich gewährt, doch allein nicht, sicher eine vollständige Reduction zu bewirken, und zwar so lange nicht, als man dabei festen Kohlenstoff in Form von Cokes- oder Steinkohlenklein, Holzkohle, Anthracit etc. anwendet. Erstens ist der Kohlenstoff in dieser Form dem Erzbade sehr schwer beizumengen, da er leicht verstäubt und als specifisch leichter sich nicht in die Masse einführen lässt. Zweitens aber tritt bei der Reduction mit festem Kohlenstoffe eine solche Wärmeabsorption ein, dass eine Ausfällung des metallischen Eisens im flüssigen Zustande, also gute Abscheidung von der Schlacke nicht möglich ist. Der Vf. weist dies, und dass auf dem Wege einer stärkeren Erhitzung des Erzes das gewünschte Ziel der Abscheidung des Eisens im flüssigen Zustande nicht erreicht werden kann, indem eine enorm hohe Temperatur (4823°) erzeugt werden müsste, in seiner Abhandlung näher nach.

Ganz anders verhält sich aber die Sache, wenn man das Reductionsmittel ändert und statt Kohlenstoff reducirende Gase, wie Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe etc. anwendet. Wählen wir Kohlenoxyd als Reductionsmittel, indem wir uns ein Bad von geschmolzenem Erz vorstellen, durch welches Ströme von Kohlenoxydgas, ähnlich wie beim Bessemern die Luft durchgetrieben werden, kann auf Kosten des Sauerstoffes der Erze eine intermoleculare Verbrennung des Kohlenoxydes zu Kohlensäure, mithin Reduction des Erzes eintreten. Nun erfolgt bei der Reduction von Eisenerz stets Kohlenoxyd keine Wärmeabsorption, indem beim Uebergange von Kohlenoxyd in Kohlensäure per Gewichtseinheit des dabei aufgenommenen Sauerstoffes eben so viel Wärme erzeugt, als andererseits bei der Reduction des Eisenoxydes gebunden wird; die vorher im Erzbade befindliche Wärmemenge wird daher durch die Reduction weder vermehrt noch vermindert und bleibt für die Einschmelzung der Schlacke und des Eisens zur Disposition.

Vorausgesetzt, dass Eisen oder Stahl im flüssigen Zustande erzeugt werde, da ohne dieses ein ökonomischer Vortheil nicht wohl angenommen werden kann, ist ein wesentlicher Uebelstand des Processes, dass dem Metallbade durch die reducirenden Gase bedeutend Wärme entzogen wird, und zwar um so mehr, je grösser der Gasverbrauch ist. Ist jedoch im Bade nur oder vorwiegend Eisenoxydul und nicht Eisenoxyd, wie es bei der hohen Temperatur und der Art des Einschmelzens vorausgesetzt und auch angestrebt werden kann, so kann der erwähnte Wärmeverlust in entsprechen-

dem Maasse wieder gedeckt werden, und zwar 1. durch starke Erhitzung der reducirenden Gase und 2. durch Ueberhitzen des Erzbades, welches um so mehr angezeigt ist, als bei dem raschen Verlaufe des Processes für eine Erhitzung von aussen wenig Zeit bleibt. Aber selbst unter Anwendung beider Mittel dürfte es, wenn gleich möglich, doch immerhin schwierig sein, das ausgefällte reducirte und nicht gekohlte Eisen im flüssigen Zustande zu erhalten. Diesem Uebelstande liesse sich dadurch abhelfen, dass nach der Reduction überhitztes gekohltes Eisen, z. B. Spiegeleisen, eingetragen würde, wodurch zugleich auch ein entsprechender Kohlungsgrad des Gesammtproductes erzielt werden könnte. Ein weiterer Uebelstand liegt darin, dass man es am Anfang und Ende des Processes mit verschieden silicirten Schlacken zu thun hätte, welchen verschiedene Zustellungsmaterialien entsprechen. Aus diesem Grunde ist es empfehlenswerth, das Einschmelzen des Erzes und das Ausfällen des Eisens in zwei verschiedenen, aus verschiedenen Zustellungsmaterialien hergestellten Räumen vorzunehmen. Hieraus ist zu entnehmen, dass der Process allerdings durchführbar ist, wenn einerseits die mechanischen Schwierigkeiten überwunden werden, und andererseits wirklich alles Kohlenoxydgas zur Reduction verwendet wird.

Jones in Middlesbrough versuchte, die Erze zuerst in den flüssigen Zustand zu versetzen und dann durch das heissflüssige Erzbad, anstatt der Beigabe festen Kohlenstoffes, Kohlenoxydgas zu pressen. — Bessemer führt an, dass er ebenfalls versuchte, die Reduction des mit Kalk beschickten Eisenoxyderzes im flüssigen Zustande nicht allein durch Einmengung gepulverter Kohle, sondern auch bei drei oder vier Proben im Kleinen, in einem seinem beweglichen Converter ähnlichen Apparate, durch Hindurchpressen von Kohlenoxydgas zu bewerkstelligen, dass er aber durch Kränklichkeit an der Fortsetzung dieser Versuche verhindert wurde. — Wright äussert begründete Zweifel an der Möglichkeit, durch diesen directen Process der Eisenbereitung, gegenüber dem Hohofenprocesse, an Brennstoff zu ersparen. Insbesondere spricht er sich bezüglich der Reduction mit gasförmigem Kohlenstoffe dahin aus, dass ein grosser Ueberschuss von Kohlenoxyd vorhanden sein müsse, weil sonst durch die gebildete Kohlensäure die reducirende Wirkung von Kohlenoxyd nicht nur gehoben, sondern sogar wieder eine Oxydation durch Kohlensäure bewirkt werden könnte. — Bell weist gleichfalls auf den Umstand hin, dass eine Mischung von Kohlenoxyd und Kohlensäure je nach den obwaltenden Verhältnissen reducirend oder oxydirend auf das Eisen wirke, und dass gerade im Hohofen jene Umstände obwalten, unter denen die mit der Natur des Processes vereinbarte grösste Wirkung von Seiten der Kohle, resp. des Kohlenoxydes, zu erlangen ist. — Siemens endlich bemerkt, dass auch er versuchte, durch das heissflüssige Erzbad zur Reduction des Eisens Kohlenoxydgas hindurch zu pressen, dass er aber auf diesem Wege keinen befriedigenden Erfolg erzielen konnte, weil zur entsprechenden Reduction eine grosse Gasmenge erforderlich war, und dadurch das Erzbad so abgekühlt wurde, dass der weitere Fortgang des Processes unterbrochen ward. Aus diesem Grunde habe er bei allen weiteren Versuchen nur festen Kohlenstoff zur Reduction verwendet. Er behauptet, dass bei seiner Durchführung des Processes, wo das gepulverte und beschickte Erz im Rotator zuerst zur vollen Rothhitze gebracht, und dann erst das Kohlenpulver eingetragen und die Rotation beschleunigt wird, die Bildung des metallischen Eisens und das Schmelzen der erdigen Bestandtheile der Erze und Zuschläge gleichzeitig durchgeführt werden, was er selbst zur Erlangung reiner Luppen für eine Hauptbedingung erklärt und eben darin den wesentlichen Unterschied seines Verfahrens von dem Verfahren Chenot's u. A. findet.

(Schluss folgt.)

## Technische Notizen.

**Rothbrauner Holzanstrich.** Man bereite sich eine Lösung von 500 Grm. Kupfervitriol in 4 Lit. Wasser und benetze mittels eines Borstenpinsels die betreffenden Holzflächen damit. Andererseits bereite man sich eine Lösung von 250 Grm. Blutlaugensalz in 4 Lit. Wasser und tünche damit die vorher mit der Vitriollösung benetzten Flächen. Das sich dann bildende Ferrocyankupfer ertheilt dem Holze eine rothbraune Farbe, die fest haftet und dem Winde und Wetter widersteht, auch Moose, Flechten und Pilze, sowie schädliche Insecten fern hält, demnach zur Conservirung des Holzes beiträgt. Will man eine dunklere oder eine hellere Farbennüance erhalten, so hat man die oben erwähnten Lösungen nur stärker oder schwächer zu bereiten. Da diese Farbe keine eigentliche Deckfarbe, sondern mehr eine Beize ist, so macht sich die Textur des Holzes noch etwas bemerkbar, was ganz gut aussieht. Mit der oben angegebenen Quantität Flüssigkeit kann man 25 bis 30 Quadratmtr. Holzfläche anstreichen. Will man den Anstrich noch dauerhafter machen, so überstreiche man denselben mit Leinölfirniss, wodurch er etwas an Glanz gewinnt, während er sonst stumpf erscheint. (Sächs. Gewerbevereins-Z. 7. 74.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Nº 27. **Chemisches Central-Blatt.** 7. Juli 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Untersuchungen über die Eiweisskörper, von W. Knop. — (Schluss.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

# Wochenbericht.

## 2. Allgemeine Chemie.

**J. H. van't Hoff,** Ueber die *Structurformeln im Raume.* Man erkennt mehr und mehr, dass die gegenwärtig angenommenen Constitutionsformeln in der Chemie des Kohlenstoffes nicht ausreichen, um gewisse Fälle von Isomerie zu erklären. Dies rührt vielleicht daher, dass man der räumlichen Stellung der Atome, welche das Molekül bilden, nicht genügend Rechnung trägt. Nimmt man an, dass die Atome eines Moleküls alle in einer Ebene liegen und dass die vier Affinitäten eines jeden Kohlenstoffelementes nach vier rechtwinkelig aufeinander stehenden Richtungen gelegen sind, so lassen sich für das Methan, wenn der Reihe nach 1 bis 4 Atome H durch einwerthige Radicale ersetzt werden, folgende Isomerien denken: eine für $CH_3R^1$ und $CH(R^1)_3$; zwei für $CH_2(R^1)_2$, $CH_2(R^1R^2)$ und $CH(R^1)_2R^2$; drei für $CH(R^1R^2R^3)$ u. $C(R^1R^2R^3R^4)$: Zahlen, welche offenbar grösser sind als die der bis jetzt bekannten Verbindungen dieser Art. Die Theorie kommt aber in Uebereinstimmung mit den Thatsachen, wenn man sich die vier Affinitäten des Kohlenstoffatomes nach den vier Ecken eines Tetraëders gerichtet denkt, von welchen das Kohlenstoffatom selbst den Mittelpunkt einnimmt. Die Zahl der Isomerien reducirt sich dann auf eine für $CH_3R^1$; $CH_2(R^1)_2$; $CH_2(R^1R^2)$; $CH(R^1)_3$ und $CH(R^1)_2(R^2)$; aber auf zwei für $CH(R^1R^2R^3)$ oder allgemeiner für $C(R^1R^2R^3R^4)$. Mit anderen Worten: wenn die Affinitäten eines Kohlenstoffatomes durch vier verschiedene Gruppen gesättigt sind, so kann man zwei verschiedene Tetraëder construiren, von denen das eine das Spiegelbild des anderen ist und die miteinander nicht zur Deckung gebracht werden können, d. h. man hat zwei Isomere im Raume. Nach dieser Hypothese unterscheiden sich also die Verbindungen $C(R^1R^2R^3R^4)$ von $C(R^1)_2R^2R^3$, $C(R^1)_3R^2$ oder $C(R^1)_4$, während nach der jetzt gebräuchlichen Schreibweise zwischen dem Molekül $C(R^1R^2R^3R^4)$ und $C(R^1)_2R^2R^3$ eine ebenso grosse Differenz besteht, wie zwischen $C(R^3)_2R^2R^1$ und $C(R^1)_3R^2$ oder zwischen $C(R^1)_3R^2$ und $C(R^1)_4$. Vf. nennt ein solches Kohlenstoffatom, welches mit vier verschiedenen einwerthigen Gruppen verbunden ist, ein *asymmetrisches Atom* und prüft seine Theorie an bestimmten Beispielen, auf welche hiermit verwiesen wird. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23.** 295.)

**Berthelot** bemerkt in Bezug auf die vorstehende Mittheilung Folgendes. Ohne im Allgemeinen in Abrede stellen zu wollen, dass Formeln dieser Art den gewöhnlichen, in einer Ebene construirten Formeln vorzuziehen sind, erklärt er doch jede Darstellung chemischer Verbindungen durch Formeln für ungenügend, so lange darin nicht ein Ausdruck für die Rotations- und Vibrationsbewegungen der einzelnen Atome und der Atomgruppen im Molekül gegeben ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23.** 338.)

**Lecoq de Boisbaudran,** Ueber die *ungleiche Löslichkeit verschiedener Flächen desselben Krystalles.* Schon in einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1874. 710) hat Vf. bereits die Unabhängigkeit der Krystallflächen gegenüber einem Lösungsmittel dargethan, indem sich ergeben hatte, dass die Grundformen sich in gewissen Beziehungen wie polymorphe Modification eines und desselben Körpers verhalten. Es folgt aus diesem Principe, dass die Löslichkeitscurven der verschiedenen Flächenordnungen nicht nothwendig parallel sind,

woraus sich wiederum ergiebt, dass die Löslichkeitsverhältnisse für zwei Flächen unter verschiedenen physikalischen Bedingungen ihr Zeichen ändern können. Der folgende Versuch ist geeignet, diese Unabhängigkeit der Krystallflächen anschaulich darzuthun. Ein Oktaëder von Aluminiumammoniakalaun (25 Mmtr. Durchmesser), welcher an seinen Ecken durch Tetraëderflächen abgestumpft war, wurde in eine basische Lösung desselben Salzes gebracht und die Flüssigkeit lange Zeit hindurch im Zustande einer geringen Uebersättigung erhalten. Man hatte den Durchmesser des Krystalles (den Abstand der Mittelpunkte zweier gegenüberliegenden Hexaëderflächen) vor dem Versuche genau gemessen. Nach einiger Zeit war der Krystall ungefähr um $^1/_8$ schwerer geworden und die Würfelfläche hatte an Grösse zugenommen. Ungeachtet dieser Substanzvermehrung hatte sich doch der Abstand zwischen den Mittelpunkten jener Flächen nicht geändert. Die Ablagerung von Krystallsubstanz hat daher ausschliesslich auf die Oktaëderflächen stattgefunden und die Lösung war nur in Bezug auf diese Flächen, nicht aber auf die Hexaëder, übersättigt. Die ungleiche Löslichkeit der Flächen eines und desselben Krystalles erklärt auch folgender Versuch. Wenn man von einem Krystalle ein Stück abbricht und in seine Mutterlauge zurückbringt, welche durchaus nichts an ihn abgiebt, so wächst der Bruch wieder zu und der Krystall nimmt rasch wieder seine frühere Form an. Dies rührt daher, dass die durch den Bruch bloss gelegten neuen Flächen immer beständiger sind (gelöste Substanz leichter assimiliren) als die intacten Krystallflächen. Denn hierin liegt eben die Ursache der Existenz der letzteren. Man kann diese Thatsache folgendermaassen ausdrücken: Jeder Krystall nimmt diejenige Form an, für welche die aus dem flüssigen in den festen Zustand übergehende Substanzmenge ein Minimum ist. Wenn hiernach die Flüssigkeit für die intacten Krystallflächen nicht genau gesättigt ist, so ist sie doch für die Bruchflächen übersättigt, und diese allein assimiliren daher Substanz. Der Krystall kann sich demnach ausbessern, ohne dass sich Substanz auf den intacten Flächen absetzt. Ein Krystall wird sich selbst in einer Flüssigkeit wieder ergänzen, welche etwas verdünnter ist als die, aus der er hervorgegangen, und dabei werden sich die intacten Flächen nicht lösen infolge des Widerstandes, welchen sie der Zustandsänderung entgegensetzen (s. S. 385). Man sieht, dass die Wiederherstellung eines verletzten Krystalles nicht von der Existenz eines gewissen Verhältnisses zwischen den Wachsthumsgeschwindigkeiten abhängig ist; denn sonst könnte die Ablagerung auf den intacten Flächen nur langsamer, aber keineswegs gleich Null sein. Eine Aenderung in den Concentrationsverhältnissen kann sogleich eine Umkehrung in der relativen Beständigkeit zweier Flächensysteme zur Folge haben. So bilden sich in einer kalten, stark übersättigten basischen Lösung von Aluminiumammoniakalaun klare Oktaëder ohne kubische Facetten. Bringt man diese Oktaëder dann in eine genügend verdünnte Flüssigkeit, so erfolgt der weitere Absatz der Krystallsubstanz nur auf den Oktaëderflächen und die Gestalt nimmt die Form eines Würfels an. In diesem Falle sind die Lagerungsschichten der Krystallsubstanz parallel mit den Oktaëderflächen; sie würden parallel mit den Würfelflächen sein, wenn der Krystall von Anfang an sich in einer schwach übersättigten Lösung gebildet hätte. Wenn sich während des Wachsthumes des Krystalles Würfel-, Oktaëder und Dodekaëderflächen bilden, so besteht der Krystall aus aufeinander folgenden Schichten, welche den Flächen dieser Ordnungen parallel sind. Obwohl die Anordnung der molecularen Faden eine constante ist, so ist doch die Ordnung, in welcher diese verschiedenen Ablagerungen erfolgt sind, von Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Krystalles, z. B. auf seine Durchsichtigkeit; denn die verschiedenen Flächen schichten sich nicht mit gleicher Leichtigkeit auf. Hieraus scheint sich die verschiedenartige Durchsichtigkeit zu erklären, welche manche Krystalle nach verschiedenen Richtungen zeigen. (C. r. **80**. 1067.)

**Berthelot**, Ueber die *Auflösung der Säuren und Alkalien*. 1. Thermochemische Untersuchungen über die Erscheinungen der Lösung; Einwirkung des Wassers auf Salpetersäure. — 2. Bemerkungen über die bestimmten Hydrate der Säuren und Alkalien in Lösung. — 3. Ueber die Wärme, welche bei der Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf Wasser entwickelt wird und über das Molecularvolumen derselben. — 4. Ueber die Constitution der gelösten Hydrosäuren und über die umgekehrten Reactionen, welche sie ausüben. — 5. Ueber die reciproken Verdrängungen der Hydrosäuren untereinander. — 6. Ueber die Wärme, welche bei der Reaction von Alkalien auf Wasser entwickelt wird: Kalk und Natron. — 7. Ueber die Wärme, welche bei der Reaction von Ammoniak auf Wasser entwickelt wird. — 8. Lösung von Kalk, Baryt und Strontian. — 9. Ueber die Constitution der Alkalilösungen (Ann. Chim. Phys. [5] **4**. 445; vergl. die früheren Berichte im C.-Bl.)

## 3. Anorganische Chemie.

**A. Boillot**, Ueber das *Entfärbungsvermögen des Ozons*. Wenn Ozon mit organischen Substanzen in Berührung gebracht wird, so bleicht es dieselben rasch, indem es ihnen Wasserstoff entzieht. Vf. ist der Meinung, dass auch bei der Chlorbleiche die Wirkung nur dem Ozon zuzuschreiben ist, welches bei der Zersetzung des Wassers durch Chlor entsteht. (C. r. **80**. 1167.)

**P. Braham und J. W. Gatehouse**, Ueber die *Dissociation der Salpetersäure*. Die Vff. setzten die Dämpfe einer Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. verschiedenen Temperaturen aus. Beim Schmelzpunkte des Zinns wurden nur 2,5 p. c. zersetzt, bei dem des Bleies 20 bis 30 p. c., bei Dunkelrothglühhitze 54 p. c. und bei heller Rothgluth 89 p. c. Die Producte waren Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Sauerstoff und Stickstoff: $8HNO_3 = 4NO_2 + 4OH_2 + N_2O + N_2 + O_{11}$. — In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Salpeters. dem Sonnenlichte ausgesetzt, wobei die Zersetzung aufhörte, sobald die Menge der salpetrigen Säure 1,5 p. c. betrug. Als man die Zersetzungsproducte entfernte, ging der Process weiter von Statten. — Bei der dritten Versuchsreihe wurde gefunden, dass Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, durch Kochen nicht zersetzt wird. (Chem. N. 31. 112.)

**Stolba**, Bemerkungen über die *Darstellung, Reinigung, Aufbewahrung und Anwendung der Kieselflusssäure*. Zum Behufe der Darstellung der Kieselflusssäure empfiehlt es sich, das auf diese oder jene Art erhaltene Kieselfluorgas durch heisses Wasser an Stelle des allgemein angewandten kalten Wassers absorbiren zu lassen. Vf. wendet zumeist ein solches von 60—70° C. an und findet, dass das Kieselfluorgas viel leichter absorbirt wird, indem die ausgeschiedene Kieselsäure von der heissen Flüssigkeit viel leichter benetzt wird. Ein Verstopfen des Gasleitungsrohres durch Kieselerde ist nicht zu befürchten, falls es nur nicht allzu eng ist. Bezüglich der Schwefelsäure, die man zur Darstellung des Kieselfluorgases anwendet, wäre ferner zu bemerken, dass man für arsenfreie Kieselflusssäure auch eine solche Schwefelsäure verwenden muss, nachdem die gewöhnliche englische mitunter ganz überraschende Mengen von Arsen hält, welches dem Kieselfluorgase als Fluorarsen folgt, und dann in die Kieselflusssäure gelangt. Man reinigt die Schwefelsäure durch Erhitzen mit etwa $^1/_3$ p. c. ihres Gewichtes pulverisirten Salmiaks unter einer gut ziehenden Esse, wobei ausser dem Arsen, das als Chlorarsen entweicht, auch noch die Oxyde des Stickstoffes beseitigt werden. Man kann übrigens auch die Arsen haltende Kieselflusssäure durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff vom Arsen befreien, wo man oft über die Menge des gefällten Schwefelarsens staunen wird. Bei dieser Behandlung wird auch der nie fehlende Gehalt an schwefliger Säure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung einer entsprechenden Menge von Pentathionsäure beseitigt. Man lässt die mit Schwefelwasserstoffgas behandelte Säure nach dem Filtriren in offenen Gefässen an der Luft stehen, bis der Geruch des Gases verschwunden ist, oder man zersetzt das Schwefelwasserstoffgas durch Chlorwasser, wo ein Gehalt an Chlorverbindungen nicht schadet. Auch durch längeres Kochen in Platingefässen kann man den Schwefelwasserstoff austreiben, wobei auch die Kieselflusssäure concentrirter wird. Bekanntlich werden Glasgefässe, in denen die Kieselflusssäure aufbewahrt wird, mit der Zeit stark angegriffen, sie werden im Inneren matt und geätzt, wobei auf Kosten der Glassubstanz Kieselfluormetalle gebildet werden, von denen ein Theil in Lösung bleibt. Ausserdem scheidet selbst eine vollkommen klar filtrirte Säure mit der Zeit Kieselerde ab. Eine der Art verunreinigte Säure kann ohne Weiteres zu manchen Zwecken nicht verwendet werden, weshalb manche Chemiker zur Hintanhaltung solcher Verunreinigungen die Säure in Gefässen von Kautschuk oder Guttapercha aufzubewahren pflegen. Man kann jedoch namentlich für analytische Zwecke die Kieselflusssäure auch in Glas aufbewahren, ohne dass dieses im Mindesten angegriffen wird, wenn man der (zweckmässig hochgradigen) Säure das halbe Volum starken Weingeistes zusetzt, 24 Stdn. stehen lässt und dann filtrirt. Es scheidet sich nämlich binnen dieser Zeit Kieselsäure aus, welche sonst unter Umständen Anlass zu Täuschungen geben könnte. Dieses Gemisch von Weingeist und Kieselflusssäure greift das Glas gar nicht an, wie sich Vf. zu wiederholten Malen in Glasgefässen überzeugt hat, in denen die Mischung über ein Jahr aufbewahrt worden war. Diese wurden nämlich nach dem Entleeren, Ausspülen und Trocknen vollkommen glänzend und nicht im Geringsten angegriffen befunden. Auch die Kieselflusssäure blieb vollkommen klar, und erlitt auch mit noch mehr Weingeist versetzt keine Veränderung. Offenbar ist es die Unlöslichkeit der Kieselfluorverbindungen der Alkalimetalle in Weingeist, welche das Glas vor der Einwirkung der Säure schützt. Die so vorbereitete Säure eignet sich nicht nur zu quantitativen Bestimmungen, sondern auch als Reagens auf Alkalimetalle ganz besonders. Denn obwohl die Salze des Kaliums (Rubidiums, Cäsiums) als auch jene des Natriums unter entsprechenden Bedingungen durch Kieselflusssäure gefällt werden, so bietet das Mikroskop, welches man jetzt in keinem Laboratorium entbehren kann, eventuell auch das Spectroskop, ein Mittel dar, die Natur der Fällung zu bestimmen. So kann man insbesondere durch mikroskopische Beobachtung des Niederschlages an den stets in hexagonalen Formen auftretenden Krystallen des Kieselfluornatriums die Anwesenheit des Natriums, an dem scheinbar amorphen Niederschlage des Kieselfluorkaliums das Kalium in der geprüften Lösung nachweisen, und wo ein Zweifel wegen der Anwesenheit der seltenen Metalle Rubidium, Cäsium besteht, zum Spectralapparate seine Zuflucht nehmen. Wie empfindlich die Reaction ist, und dass man in vielen Fällen die zu prüfende Lösung durch Eindampfen nicht zu concentriren braucht, dürfte beispielsweise die Angabe beweisen, dass Vf. an vielen Proben Prager Brunnenwassers die gleichzeitige Anwesenheit des Natriums und Kaliums an 10 C.-C. Wassers erweisen konnte, indem dieses mit etwa

dem gleichen Volum geistiger Kieselflusssäure und ebenso viel Alkohol versetzt, und der Niederschlag nach 4 Stunden mikroskopisch untersucht worden war. Ebenso leicht kann man die Anwesenheit des Natrons in der meisten käuflichen glasigen Phosphorsäure (bis 30 p. c.), die Verfälschung des Bittersalzes durch Glaubersalz u. dergl. mehr nachweisen. (Böhm. Ges. d. Wiss. 1875; vom Vf. mitgetheilt.)

**G. Fleury**, Ueber das *arsensaure Natron*. Dieses krystallisirt aus Lösungen unterhalb 20° mit 7 Mol. Wasser. (Journ. Pharm. Chim. [4] **21**. 395.)

**C. T. Kingzett**, *Unterchlorigsaurer Kalk aus Chlorkalk*. Vf. fand, dass sich aus einer gesättigten wässerigen Lösung von Chlorkalk während einer kalten Nacht nadelförmige Krystalle abgesetzt hatten. Aehnliche Krystalle wurden auch erhalten beim Abdampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure. Vf. untersuchte dieselben und zeigte, dass sie aus unterchlorigs. Kalk bestanden. (Chem. N. **31**. 113.)

**S. Lupton**, Ueber die *Formeln der Alaune*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 201; C.-Bl. 1875. 114.)

**S. Kern**, Ueber ein *Doppelsulphat von Silber und Aluminium. (Silberalaun)* Vf. stellte schwefelsaures Silber dar, indem er eine Lösung von salpeters. Silber mit Schwefelsäure zur Trockne verdampfte. Der Rückstand bildete ein weisses Pulver von $Ag_2SO_4$, welches sich in 90 Thln. Wasser und sehr leicht in Ammoniakflüssigkeit löste. Dieses Salz wurde mit einer äquivalenten Menge schwefelsaurer Thonerde, $Al_2(SO_4)_3$, gemischt und die Lösung beider zum Krystallisiren eingedampft. Man erhielt oktaëdrische farblose Krystalle von der Zusammensetzung $Ag_3(Al_2)(SO_4)_4 + 24H_2O$. — Auch einen entsprechenden *Ammoniakalaun* von analoger Zusammensetzung hat Vf. erhalten, doch ist letzterer sehr unbeständig und zerfällt leicht in seine beiden näheren Bestandtheile. (Chem. N. **31**. 209.)

**E. J. Maumené**, Analyse verschiedener *Bronzen* aus Japan. Dieselben rühren von Denkmälern, Tempeln oder Wohnungen her, in denen grosser Luxus herrschte. Die Zusammensetzung derselben ist folgende:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Kupfer | 86,38 | 80,91 | 88,70 | 92,07 |
| Zinn | 1,94 | 7,55 | 2,58 | 1,04 |
| Antimon | 1,61 | 0,44 | 0,10 | — |
| Blei | 5,68 | 5,33 | 3,54 | — |
| Zink | 3,36 | 3,08 | 3,71 | 2,65 |
| Eisen | 0,67 | 1,43 | 1,07 | 3,64 |
| Mangan | — | Spur | — | — |
| Kieselsäure | 0,10 | 0,16 | 0,09 | 0,04 |
| Schwefel | — | 0,31 | — | — |
| Verlust | 0,26 | 0,79 | 0,21 | 0,56 |

Es scheint, dass diese Legirungen nicht aus reinen Metallen, sondern aus Erzen dargestellt worden sind. (C. r. **80**. 1009.)

**Isambert**, Ueber die *Fällung metallischen Silbers durch Uranoxydul*. Wenn man frisch gefälltes Uranoxydul in eine Lösung von Silbernitrat bringt und rasch umschüttelt, so entsteht zuerst ein voluminöser brauner Niederschlag, während sich das Oxydul zu einer grünen Flüssigkeit löst. Nach fortgesetztem Schütteln wird die Färbung der Lösung gelb, jener Niederschlag nimmt bedeutend an Volumen ab, ändert sein Aussehen und besteht zuletzt aus metallischem Silber. Das Uranoxydul hat im ersten Augenblicke Silberoxyd abgeschieden und sich zu salpetersaurem Oxydulsalze gelöst. Darauf aber wirkt es reducirend auf das Silberoxyd, indem es sich selbst höher zu Oxydsalz oxydirt:

$$2UO + 2AgONO_5 = 2UONO_5 + 2AgO,$$
$$2UONO_5 + 2AgO = U_2O_5NO_5 + AgONO_5 + Ag.$$

Diese Reaction ist nicht Analogie. Denn auch das Eisenoxydulhydrat fällt schliesslich metallisches Silber unter Entstehung eines Eisenoxydsalzes ab. (C. r. **80**. 1067.)

**H. Sainte-Claire Deville** und **H. Debray**, Ueber das *Ruthenium* und dessen Sauerstoffverbindungen. (Ann. Chim. Phys. [5] **4**. 537; C.-Bl. 1875. 258.)

## 4. Organische Chemie.

**Th. M. Morgan**, Ueber die *Paraffine des pennsylvanischen Petroleums*. (Journ. Chem. Soc. [2] 13. 301; C.-Bl. 1875. 115.)

**C. Schorlemmer**, Ueber Gnoves' Methode zur *Darstellung von Chloriden*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 308; C.-Bl. 1875. 115.)

**Friedel**, Ueber die Einwirkung von *Chlor auf Methyloxyd*. Diese Einwirkung, welche nach Regnault sehr lebhaft ist, kann leicht zu Explosionen führen; sie geht aber sehr regelmässig von Statten, wenn man dafür sorgt, das Chlor durch eine ausgezogene Röhre mit überschüssigem Methyloxyd eintreten zu lassen und das gasförmige Gemenge dann dem zerstreuten Tagelichte auszusetzen. Wenn das Licht zu hell ist, muss man den Theil des

Apparates, durch welchen das Chlor eintritt, mit einer schwarzen Hülle umgeben. Wendet man diese Vorsichtsmaassregel nicht an, so entzündet sich das Chlor, jedoch ohne Explosion. Sorgt man dafür, dass das Methyloxyd immer im Ueberschuss vorhanden ist, so geht die Verbindung regelmässig von Statten. Man sammelt die Reactionsproducte in zwei U-förmigen Röhren, von denen man die eine durch Eiswasser und die zweite durch eine Kältemischung abkühlt. Das Product besteht fast ausschliesslich aus zwei Körpern, von denen der eine bei 60° siedet und *Chlormethyloxyd* ist, während der andere eine moleculare Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und Methyloxyd darstellt. Letztere destillirt schon gegen 0° und dissociirt sich in Dampfform, wenigstens zum grössten Theil. Das Chlormethyloxyd wird durch Wasser unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt, riecht ähnlich wie Acetylchlorür, giebt mit wässriger Kalilauge Chlorkalium und eine alkoholartig riechende Flüssigkeit; es hat in seinem Molekül die Gruppe $OCH_2Cl$, welche intermediär ist, zwischen der charakteristischen Gruppe der Säurechlorüre COCl und der der Alkoholchlorüre $CH_2Cl$. (Bull. soc. Chim. Par. [N.S.] **23**. 386.)

**W. Körner** und **P. Corbetta**, *Abkömmlinge der Phoretinsäure.* (Gazz. Chim. **5**. 1; C.-Bl. 1875. 69.)

**E. Bourgoin**, Darstellung und Eigenschaften des *Perchloräthylens.* Dasselbe wurde durch Faraday entdeckt, indem dieser Dämpfe von Kohlenstoffsesquichlorid durch eine mit Glasscherben gefüllte rothglühende Porcellanröhre leitete. Dieses Verfahren ist aber unvortheilhaft, weil ein Theil der Dämpfe unzersetzt hindurchgeht und weil das Sesquichlorid sich theilweise in den kälteren Stellen des Rohres wieder regenerirt. Regnault hat vorgeschlagen, das Sesquichlorid in kleinen Portionen zu einer gelinde erwärmten alkoholischen Lösung von mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Schwefelkalium hinzuzufügen, zu destilliren und die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser zu fällen. Die Ausbeute ist ebenfalls gering; es entsteht zugleich eine äusserst übel riechende organische Substanz, wodurch das Verfahren auch arge Belästigungen mit sich bringt. Das Verfahren von Geuther endlich besteht darin, das Kohlenstoffsesquichlorid durch verdünnte Schwefelsäure und Zink zu reduciren, aber auch dieses hat dem Vf. keine befriedigenden Resultate gegeben.

Er theilt ein Verfahren mit, welches sehr gute Resultate geben soll. Man löst in der Wärme Kohlenstoffsesquichlorid in seinem doppelten Gewichte käuflichen Anilins, erhitzt das Gemenge in einer Retorte auf 170° und fängt das tropfenweise übergehende Destillat in einem Recipienten auf. Die Einwirkung beginnt unmittelbar und die Flüssigkeit nimmt rasch eine schön rothe Färbung an; nichts desto weniger dauert der Process doch ziemlich lange, denn bei Anwendung von 500 Grm. Substanz musste man ungefähr 6 Stunden lang erhitzen.

Das Destillat ist Aethylenperchlorid, gemischt mit Anilin und Kohlenstoffsesquichlorid. Um letzteres zu beseitigen, fügt man eine neue Menge Anilin hinzu und destillirt bei einer Temperatur zwischen 130 und 145°. Durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt man leicht das Anilin. Hiernach braucht man das Product nur noch über Chlorcalcium zu trocknen. Die Retorte enthält eine stark gefärbte Flüssigkeit, welche beim Erkalten entfernt und die nichts Anderes als Anilinroth ist. Die Reaction, welche zur Entstehung des Aethylenperchlorids führt, ist derjenigen analog, nach welcher man zuerst das Fuchsin mittels Zinnchlorid dargestellt hat. Unter Einhaltung der eben angegebenen Bedingungen erlangt man fast die theoretische Ausbeute. Das so dargestellte Aethylenperchlorid ist nicht völlig rein, obwohl die Reaction sehr glatt verläuft. Der Siedepunkt ist nicht absolut beständig: die grösste Menge destillirt indess bei 121°. Das Product riecht ätherisch, an Chloroform erinnernd; spec. Gew. 1,6595 bei 0°. (Bull. soc. Chim. Par. [N.S.] **23**. 344.)

**R. Engel**, Ueber die *Eigenschaften des Glykokolls.* Das Glykokoll soll durch folgende Eigenschaften erkannt werden: 1. Mit einer conc. Lösung von Kali oder Baryt soll es eine blaurothe Färbung geben; Vf. findet dies nicht bestätigt; 2. es verhindert die Fällung des Kupfers aus seinen Salzen durch Kali; 3. es reducirt schon in der Kälte, besser aber in der Wärme salpeters. Quecksilberoxydul. Den beiden letzten Reactionen fügt Vf. noch Folgendes hinzu: 1. mit Eisenchlorid giebt es eine intensiv rothe Färbung, analog der durch Essigsäure erzeugten; diese Färbung verschwindet durch Säuren und tritt wieder auf, wenn man vorsichtig durch Ammoniak neutralisirt; 2. wenn man eine kleine Menge Glykokolllösung mit einem Tropfen Phenol versetzt und darauf etwas unterchlorigs. Natron hinzufügt, so färbt sich die Flüssigkeit sofort prächtig blau; das Glykokoll verhält sich gegen die genannten Reagentien also gerade wie Ammoniak, Methylamin, Aethylamin oder Anilin. Die vier Reactionen zusammen können zur Nachweisung des Glykokolls benutzt werden. (C. r. **80**. 1168.)

**W. A. Tilden**, Ueber die Einwirkung von *Chlornitrosyl auf organische Körper.* Lässt man Chlornitrosyl unter Abkühlung auf Terpentinöl einwirken, so entsteht ein weisses, geruchloses, in kaltem Alkohol unlösliches Pulver, dessen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}NOCl$ ist. Dasselbe giebt mit einer alkoholischen Lösung von Aetznatron erhitzt, *Nitrosoterpen*, $C_{10}H_{15}NO$, in schönen farblosen Krystallen; letzteres schmilzt bei 130°, löst sich leicht in

heisser Natronlösung und krystallisirt daraus unverändert; es wird durch alkoholisches Schwefelammonium nicht reducirt, giebt aber mit Natriumamalgam freies Ammoniak und einen Kohlenwasserstoff. Es verbindet sich mit Brom zu einem krystallinischen Additionsproducte $C_{10}H_{15}NOBr_2$ und giebt, mit Terpentinöl oder Benzol auf 180° erhitzt, eine wachsartige körnige Substanz von derselben Zusammensetzung wie der ursprüngliche Körper, wahrscheinlich ein Polymeres desselben. (Chem. N. **31**. 157.)

**M. Baswitz** und **B. Aronheim**, Versuche zur *Synthese des Allylbenzols*. Nachdem die Synthese des Phenylbutylens aus Benzylchlorid und Jodallyl mit metallischem Natrium gelungen war (C.-Bl. 1873. 149), lag es nahe, die Synthese des Allylbenzols (Phenylpropylen) in gleicher Weise zu versuchen. Es wurde zu diesem Zwecke Bromvinyl u. Benzylchlorid in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt; doch trat hier nicht der erwartete Erfolg ein, vielmehr wurde alles Bromvinyl durch Natrium zersetzt: $(C_2H_3Br)_2 + Na_2 = 2NaBr + (C_2H_3)_2$, wobei ein Crotonylen, $C_4H_6$, gebildet wurde. Erst hierauf wurde das Benzylchlorid vom Natrium angegriffen und vollständig in *Dibensyl* übergeführt.

$$(C_6H_5CH_2Cl)_2 + Na_2 = 2NaCl + C_{14}H_{14}.$$

Die Vff. haben noch einige andere Versuche in dieser Richtung ausgeführt, doch ebenso wenig positive Resultate erhalten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 507.)

**J. J. Coquillion**, Ueber die Einwirkung von *Platin auf die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe*. Wenn man in einer Atmosphäre, die neben Sauerstoff noch die Dämpfe eines der Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol oder Cumol enthält, einen Platindraht zum Glühen bringt, so erhält man Benzoylwasserstoff und Benzoësäure in wechselnden Mengen; ausserdem entstehen Kohlenoxyd und Kohlensäure. (C. r. **80**. 1089.)

**G. E. Davis** und **T. H. Davis**, Ueber Analysen von *Rohanthracen*. (Chem. News. **31**. 177. 190.)

**Armstrong**, Ueber *isomere Verbindungen in der Phenolreihe*. Wenn man β-Dinitrophenol mit Brom und Wasser erhitzt, so erhält man Bromdinitrophenol (Schmelzp. 116°), welches mit dem durch Einwirkung von Brom auf α-Dinitrophenol erhaltenen identisch ist. Wird β-Dinitrophenol vorsichtig mit Brom und Eisessig erhitzt, so entsteht nur Körner's Bromdinitrophenol, Schmelzp. 75,6°. Wird die Mischung aber zum Sieden erhitzt, so entsteht das bei 116° schmelzende Bromdinitrophenol. Es scheint daher, dass die eine Verbindung in die andere entweder durch das Brom oder durch die Hitze oder durch beide zugleich umgewandelt wird. Bei einer Prüfung dieser Vorgänge, über welche Vf. schon früher (C.-Bl. 1875. 181) kurz berichtet hat, ergab sich, dass die bei 75,6° schmelzende Verbindung, wenn sie für sich auf 120° erhitzt wird, keine Veränderung erleidet, aber mit Brom und Wasser auf 100° erhitzt, vollständig in ihr höher schmelzendes Isomeres umgewandelt wird. Durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Dibromorthonitrophenol (Schmelzp. 117°) oder auf Dibromparanitrophenol (Schmelzp. 141°) erhält man eine in Alkalien unlösliche Substanz, die ungefähr bei 200° schmilzt. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und Sulphurylchlorid auf Dichlorphenol entstehen Sulphosäuren, welche isomer und nicht identisch sind: die eine giebt beim Nitriren Stenhouse's Chlor-α-Dinitrophenol, die andere Dichlororthonitrophenol. (Chem. N. **31**. 182.)

**Paterno**, Ueber einige *Derivate des Thymols*. (Gazz. Chim. **5**. 13; C.-Bl. 1875. 324)

**Ch. T. Kingzett**, Ueber die *Oxydation der ätherischen Oele*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 210; C.-Bl. 1875. 152.)

**Forst**, Beiträge zur Kenntniss der *Hydrobenzoine*. (Inaugural-Diss. Bonn. 1874; C.-Bl 1875. 68.)

**D. Howard**, Ueber das *Aricin*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 309; C.-Bl. 1875. 134.)

**G. H. Beckett** und **C. R. A. Wright**, Ueber *Narcotin*, *Cotarnin* und *Hydrocotarnin*. Die Vff. erhitzten Narcotin mittels Schwefelsäure und Braunstein, neutralisirten das von der abgeschiedenen Opiansäure getrennte saure Filtrat mit Kalk, versetzten dasselbe mit überschüssigem kohlens. Natron und darauf mit conc. Kalilauge. Hierdurch wurde Cotarnin erhalten, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol in reinem Zustande gewonnen wurde. Lässt man Zink u. Salzsäure auf das Cotarnin einwirken, so entsteht unter Addition von $H_2$ das Hydrocotarnin, welches mit dem von Hesse aus den Opiummutterlaugen gewonnenen identisch ist. (Chem. N. **31**. 181; Ber. Chem. Ges. **8**. 550.)

**G. H. Beckett** und **C. R. A. Wright**, Ueber die Einwirkung *organischer Säuren* und *deren Anhydride auf natürliche Alkaloide*. 3. Theil: Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Polymeren des Codeïns und Morphins. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 312; C.-Bl 1875. 180.)

**E. Simon**, Untersuchungen über die *Huminsäure*. Im ersten Theil seiner Untersuchungen sucht Vf. darzuthun, dass die Huminsäure im Stande ist, reinen Stickstoff zu absorbiren und denselben als einen Bestandtheil in ihr Molekül aufzunehmen oder in Ammoniak zu verwandeln und sich darin zu lösen.

**Melsens** macht hierzu folgende Bemerkungen. Es scheint ihm nicht richtig, dass alle braunen Säuren in gleicher Weise fähig seien, den gasförmigen Stickstoff der Atmosphäre zu absorbiren. Bei denjenigen Untersuchungen, die er selbst ausgeführt hat, hat er dar-

ethan, dass die braune Säure, welche zum Theil in Kali und Ammoniak unlöslich ist und die man erhält, wenn man Stärke oder Glykose bei Gegenwart von Luft mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, den atmosphärischen Stickstoff nicht absorbirt. Der Körper, welcher durch Einwirkung von Salzsäure auf Glykose bei Gegenwart von Kohlensäure entsteht, verhält sich ebenso. Ferner gilt dasselbe von der braunen Säure, die man durch Einwirkung von Kali auf Holzspähne erhält. Dieselbe wurde sowohl im freien Zustande, als auch an Kali gebunden zu den Versuchen benutzt. Die Berührung mit Stickstoff dauerte ungefähr einen Monat in dem schwachen zerstreuten Tageslicht des December und Januar. Obwohl er nun auf diese negativen Resultate kein grosses Gewicht legt, so glaubt er sie doch erwähnen zu müssen, da sie zeigen, entweder, dass das Sonnenlicht hierbei eine Rolle spielt, oder, dass man die Humussäuren in solche, die den Stickstoff absorbiren, und solche, die dies nicht thun, unterscheiden muss. Melsens erinnert ferner an eine Beobachtung de Saussure's, nach welcher die Humuskohle oder das Humin von Berzelius, d. i. die schwarze in alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Substanz, die wie Zunder brennt, die Eigenschaft besitzt, den Sauerstoff der Luft zu absorbiren. Sie entwickelt im angefeuchteten Zustand Kohlensäure und der unlösliche Körper wird dadurch in Alkalien löslich. Diese Lösung setzt auf Zusatz von Säuren Huminsäure ab. Man kann wohl die Frage aufwerfen, ob hierbei nicht auch Stickstoff absorbirt wird.

**E. Simon** behandelt ferner im zweiten Theil seiner Untersuchungen die *Verbindung der organischen Substanzen des Bodens mit den Mineralien.* Obwohl Vf. nur mit sehr geringen Mengen Substanz arbeitete, so scheinen seine Versuche doch darzuthun, dass die unlösliche Huminsäure die Eigenschaft besitzt, das unlösliche Calciumphosphat löslich zu machen und selbst einen Theil der Phosphorsäure des Tricalciumphosphats zu deplaciren. Diese Versuche bedürfen jedoch noch der Bestätigung.

Endlich im dritten Theil seiner Untersuchungen zeigt Vf., dass die Huminsäure und as humins. Ammoniak nicht durch das Papier des Dialysators diffundiren, während die Verbindungen der Phosphorsäure mit Huminsäure leicht durchdringen. Dieses Verhalten erklärt wohl die Abweichungen in den Angaben verschiedener Beobachter. (L'Inst. 875. 233.)

**C. F. Blanshard,** Ueber die *Natur und Constitution des Camphers und Phorons.* Aus der Thatsache, dass der Campher sich vom Borneol durch ein Minus von $H_2$ unterscheidet, hat Berthelot geschlossen, dass jener ein Aldehyd sei. Fittig und Tollens haben indess gezeigt, dass der Campher nicht die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt (C.-Bl. 1864. 814). Die Reactionen des Camphers und Phorons, soweit dieselben studirt sind, sprechen im Gegentheil dafür, dass beide Körper den Phenolen nahe stehen. Mit $PCl_5$ geben sie Chloride $C_{10}H_{15}Cl$ und $C_9H_{12}Cl$, von denen das letztere unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol ist. Die Verbindung $C_9H_{12}Cl$, mit Ammoniak behandelt, giebt das Chlorhydrat eines Amids $C_9H_{12}H_2N$. Kalium wirkt auf Campher und Phoron wie auf Phenol, indem es 1 At. Wasserstoff verdrängt. Die Natriumverbindung des Camphers $C_{10}H_{16}NaO$ giebt mit Jodäthyl den Aether $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$ (Baubigny). Beide erhalten sich, wenn sie durch Chlorzink entwässert werden, wie gewöhnlicher Alkohol, indem sie Kohlenwasserstoffe, welche $H_2$ weniger enthalten als die, von denen sie deriviren, geben:

$$\underbrace{C_9H_{14}O}_{\text{Phoron}} = H_2O + \underbrace{C_9H_{12}}_{\text{Cumol}}; \quad \underbrace{C_{10}H_{16}O}_{\text{Campher}} = H_2O + \underbrace{C_{10}H_{14}}_{\text{Cymol.}}$$

Was die Constitution dieser Körper anbetrifft, so ist der Campher Cymol (Methylpropylbenzol) + den Elementen des Wassers und das Phoron Cumol (Propylbenzol) + den Elementen des Wassers. (Chem. N. **31.** 111.)

**Schützenberger,** Ueber die Einwirkung von *Baryt auf Eiweiss.* Vf. zeigt, dass eine der Säuren, die er durch Einwirkung von Baryt auf Eiweiss erhalten hat, identisch mit der Glutaminsäure von Ritthausen ist. Er hat ferner erkannt, dass gewisse Eiweisssorten bei der Behandlung mit Baryt viel mehr oxals. Barium liefern als andere. Indess ändert sich auch in diesem Fall das Verhältniss zwischen dem entwickelten Ammoniak und dem als Oxalat und Carbonat niedergeschlagenen Baryt nicht merklich; daraus folgt, dass die Oxamidgruppe mehr oder weniger die Harnstoffgruppe ersetzen kann. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **23.** 385; C.-Bl. 1875. 279.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**J. B. Schnetzler,** Ueber den Einfluss des *Borax auf die Gährung und Fäulniss.* (Ann. Chim. Phys. [5] **4.** 543; C.-Bl. 1875. 215.)

**Ad. Emmerling,** Beiträge zur Kenntniss der *chemischen Vorgänge in der Pflanze.* (Habilitationsschrift, Kiel 1874; C.-Bl. 1874. 642.)

**E. J. Maumené,** Untersuchungen über den *Invertzucker.* (C. r. **80.** 1139.)

**E. Peligot**, Ueber die *Mineralsubstanzen*, welche die *Zuckerrübe* dem *Boden* und den *Düngemitteln* entnimmt. (Journ. Pharm. Chim. [4] **21**. 369.)

**v. Pettenkofer**, Ist das *Trinkwasser Quelle der Typhusepidemien?* In seiner eingehenden Kritik der Lehre von der Verbreitung des Typhus durch das Trinkwasser beruft sich der Vf. zunächst auf die Verhältnisse Münchens. Nie ist es dort bisher gelungen, die Verbreitung einer Typhusepidemie nach Brunnenbezirken zu constatiren oder einen der Brunnen als Infectionsherd nachzuweisen, vielmehr erstreckte sich die Krankheit immer auf die verschiedensten Stadtbezirke ohne irgend welche nachweisbare Beziehung zu den Wasserquellen. Ebenso ist es nie gelungen oder doch versäumt worden, in typhusreichen oder typhusarmen Zeiten entsprechende Veränderungen des gesammten Trinkwassers oder einzelner Brunnen aufzufinden. Im Jahre 1865 wurde ein grosser Theil Münchens mit einer neuen Wasserleitung, deren Quellen in durchaus typhusfreiem Gebiet liegen, versorgt. In dem darauf folgenden Winter entwickelte sich eine der heftigsten Typhusepidemien, die in den mit neuem Wasser versorgten und in den bei den alten Brunnen gebliebenen Stadttheilen ohne Unterschied wüthete. Ebensowenig ergab sich umgekehrt im darauf folgenden Jahre, einem der typhusfreiesten, ein Unterschied zu Gunsten irgend eines Stadttheils.

Vf. wendet sich nun zu der Kritik einiger Beobachtungen, die als besonders beweisend für die Trinkwassertheorie angesehen zu werden pflegen und zwar zunächst zu dem Bericht über die Typhusepidemie in dem Waisenhaus zu Halle, welche auf das Trinkwasser zurückgeführt wurde. Diesem Beispiele hält Vf. ein ähnliches entgegen, wo man das Trinkwasser nicht beschuldigen konnte. Die Cavalleriecaserne zu Neustift bei Freising aus 2 Gebäuden A und B bestehend, wurde 1865 von einer schweren Typhusepidemie heimgesucht, die sich nur auf B. erstreckte, obwohl das Trinkwasser hier aus demselben Brunnen bezogen wurde, wie in dem nur 100 Schritt entfernten A. 3 Jahre später brach in diesem letzteren eine heftige Epidemie aus und nun blieb B verschont. Beide Male beschränkte sich die Epidemie auf die Caserne, ohne auf die Nachbarhäuser der erfahrungsgemäss für Typhus sehr empfänglichen Stadt Freising überzugreifen. — Vf. weist darauf hin, dass der Fall in dem Halle'schen Waisenhause und ähnliche, die für die Trinkwassertheorie als beweisend angeführt werden, nur einmal eingetreten sei, ohne sich je später in gleicher Weise zu wiederholen. Da könne es sich aber um zufällige Ereignisse handeln, denen zu einem wissenschaftlichen Beweise das nichtigste Kriterium fehle, nämlich die Constanz. Wegen weiterer Einwendungen des Vf's. gegen die Beweiskraft der Halle'schen Waisenhausepidemie siehe das Original.

Noch weniger ist nach dem Vf. die Epidemie in Lausen (1873) für die Trinkwassertheorie beweisend. Aus dem hier als Infectionsquelle beschuldigten Furlerbach gelangten von eingeschüttetem Kochsalz grosse Mengen in die Lausener Quelle, dagegen von 50 Pfund Mehl nichts, offenbar weil die suspendirten Stärkekörnchen das unterirdische Filter nicht passiren konnten. Wenn auch nach dem Thatbestand die Möglichkeit zuzugeben ist, dass das Furlerbächlein durch die Dejectionen von einem oder 2 Typhuskranken verunreinigt sein mochte, so war dies doch nicht auch für die Lausener Quelle nachgewiesen, jedenfalls konnten im günstigsten Falle nur verschwindend geringe Mengen der beschuldigten Stoffe in sie gelangen. Ausserdem war nicht festgestellt worden, ob nicht auch die Brunnen der von der Epidemie verschont gebliebenen Häuser mit jenem Bach communicirten. Endlich widerspricht Adolf Vogt in Bern in einer späteren Mittheilung in manchen Punkten den Angaben Häglers über die Epidemie. Das plötzliche Aufhören derselben nach Schliessung der verdächtigen Brunnen fällt wenig in's Gewicht gegenüber der Thatsache, dass plötzlich eintretende (meist im Sommer oder Herbst) Typhusepidemien häufig ebenso rasch wieder zu verschwinden pflegen.

Nach einigen weiteren Beispielen für die Unzulänglichkeit der Trinkwassertheorie und nachdem Vf. namentlich noch hervorgehoben hat, dass der bekannte Snow'sche Fall in der Londoner Choleraepidemie von 1854, der offenbar die Trinkwasserhypothese mit grossem Erfolge in die Epidemiologie eingeführt hat, keineswegs die ihm allgemein beigelegte Eindeutigkeit und Beweiskraft besitzt, wendet er sich zu den künftigen Aufgaben einer wissenschaftlichen Erforschung der Typhusätiologie, die sich zu einem kurzen Auszuge nicht eignen. (Ztschr. f. Biol. **10**. 439; Med. C.-Bl. 1875. 377.)

**E. Jacquemin**, Ueber das *Nitrobenzol vom toxikologischen und analytischen Gesichtspunkte* aus. (Journ. Pharm. Chim. [4] **21**. 375.)

## 7. Analytische Chemie.

**Benoit**, Ueber die *maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure und des basisch salpeters. Wismuths* zu pharmaceutischen Zwecken. Das Reagens für die Bestimmung der Phosphorsäure ist das krystallisirte neutrale salpeters. Wismuth, von welchem man 68,50 Grm. in 200 Grm. Salpetersäure von 1,55 löst und dann das Volum mit Wasser bis auf 1000 CC. ergänzt. Jeder CC. dieser Lösung entspricht einem Centigrm. wasserfreier Phosphorsäure $PO_5$. Um die Phosphorsäure des krystallisirten Natronphosphates zu bestimmen,

wägt man genau 2 Grm. des Salzes ab, welche 0,3966 Phosphersäureanhydrid enthalten, wenn das Salz vollkommen rein und nicht verwittert war; es braucht dann 39,66 CC. der Wismuthlösung. Man löst das Phosphat in 50 Grm. destillirten Wassers, fügt 10 Tropfen Salpetersäure hinzu, erhitzt zum Sieden und lässt die Wismuthlösung langsam nachfliessen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Wenn man den Sättigungspunkt überschritten hat, kann man den Niederschlag noch analytisch bestimmen, indem man ihn bei 100° trocknet und wägt. Er enthält 0,2306 p. c. Phosphorsäureanhydrid. Zur Prüfung des basisch salpeters. Wismuths verfährt man in derselben Weise, da es sich nicht empfiehlt, die Methode umzukehren. 10 Grm. des Salzes werden in 46 Grm. Salpetersäure von 1,25 gelöst und die Lösung mit destillirtem Wasser auf 200 CC. gebracht. Andererseits bereitet man sich eine Lösung von krystallisirtem phosphors. Natron, so dass 50 CC. soviel Säure enthalten, um 0,50 Grm Wismuthoxydhydrat, $Bi_2O_3$, 3HO, zu fällen, d. h. man löst 68 Grm. des Phosphates in 1000 CC. destillirten Wassers. Von dieser Lösung nimmt man 50 CC., säuert sie mit 10 Tropfen Salpetersäure an, bringt zum Sieden und titrirt mit Wismuthlösung. (Journ. Pharm. Chim. [4] **21**. 388.)

**A. Ditte**, *Bestimmung der Borsäure.* (Ann. Chim. Phys. [5] **4**. 549; C.-Bl. 1875. 199. 216.)

**W. N. Hartley**, Ueber eine einfache Methode zur *Bestimmung des Eisens in seinen Erzen.* Man löst 4—5 Grm. des zu untersuchenden Erzes und gleichzeitig dieselbe Menge Eisendrahtes bringt die Lösungen auf das gleiche Volumen und aus jeder eine Pipette voll in zwei Bechergläser. Darauf reducirt man das Oxyd durch granulirtes Zink, titrirt mit übermangans. Kali und erfährt durch Vergleichung der in beiden Fällen gebrauchten Mengen den Eisengehalt des Erzes. (Chem. N. **31**. 113.)

**V. Flight**, Ueber die *Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde* bei Gegenwart von Phosphorsäure. Unter allen Methoden, die Vf. nochmals eingehend geprüft hat, ist folgende am meisten zu empfehlen. Man erhitzt die gemischte, nicht zu stark saure Lösung 2 oder 3 Stunden lang mit einem Ueberschusse von unterschwefligs. Natron. Hierdurch wird alle Thonerde und ein Theil der Phosphorsäure gefällt, während das Eisen und der Rest der Phosphorsäure in Lösung bleiben. Aus dieser Lösung kann das Eisen auf bekannte Weise abgeschieden werden, während man Thonerde und Phosphorsäure im Niederschlage durch Lösen in überschüssiger Natronlauge und Fällung der Phosphorsäure durch Chlorbarium trennt. Beim Auswaschen des phosphors. Baryts muss man dem Waschwasser einige Tropfen Natronlauge zusetzen, da das Phosphat durch reines Wasser zersetzt wird. Das Phosphat lässt sich nun durch Schwefelsäure zersetzen und die Phosphorsäure kann dann in gewöhnlicher Weise bestimmt werden. (Chem. N. **31**. 214.)

**J. Hughes**, Ueber die *Analyse der Koprolithen.* (Chem. N. **31**. 209.)

**G. C. Stewart**, Notiz über *Zuckerbestimmung.* (Chem. N. **31**. 212.)

## 8. Technische Chemie.

**Heeren**, Ueber *trockne Gasuhren.* (Mitth. d. hannöv. Gew.-Ver. 1875. 64.)

**J. Morrison**, Ueber *Fabrication von Aetznatron.* (Chem. N. **31**. 123. 134. 155.)

**Th. Gibb**, Ueber die *Extraction von Silber aus kupferhaltigen Eisenerzen.* (Chem. N. **31**. 165.)

**J. C. A. Bock**, Ueber die *Zersetzung der neutralen Fette.* Die Zersetzung der neutralen Fette im Grossen wird auf dreierlei Weise bewirkt: 1. durch Verseifung mittels Kalk, 2. durch Behandlung mit Säure und darauf folgende Destillation mit überhitztem Wasserdampfe, 3 durch Behandlung mit Wasser unter hohem Drucke (im Autoclaven). Bis jetzt hat man die directe und vollständige Zersetzung durch Schwefelsäure ohne Anwendung der Destillation als eine Unmöglichkeit angesehen und zwar aus folgenden Gründen: Die Schwierigkeiten, welche sich der Spaltung der neutralen Fette im Allgemeinen entgegenstellen, beruhen auf der Gegenwart von Zellgewebe. Dasselbe ist durch die ganze Masse vertheilt, welches auch immer der Ursprung derselben sein mag, und findet sich in Form dünner Membranen, die häufig nur mit dem Mikroskope wahrgenommen werden können und die einzelnen Fettkügelchen einhüllen. Bei den Fetten vegetabilischen Ursprungs besteht dieses Zellgewebe aus Cellulose, welche etwas Harz, Eiweiss etc. enthält, während sie bei den thierischen Fetten aus Albuminaten, leimgebendem Gewebe, Faserstoff etc. besteht. Das Eiweiss coagulirt bei der Behandlung mit Schwefelsäure und erschwert oder verhindert deren Angriff, woraus sich sowohl die mechanischen als auch die chemischen Schwierigkeiten erklären. Bei der Verseifung mit Kalk lösen sich diese Gewebestoffe und deshalb muss man auch eine grössere Menge Kalk anwenden, als theoretisch nöthig wäre, nämlich 14—16 p. c. statt 9 p. c. Das zerstörte Gewebe findet sich nach der Zersetzung der Kalkseife in dem schwefels. Kalk. Was die Methode der Destillation betrifft, so muss die Erklärung, die man gewöhnlich davon giebt, wohl als ungenau angesehen werden. Die Säuerung, wie man sie in der Praxis ausführt, bringt durchaus keine Spaltung hervor. Auch bilden sich, wie man wohl annimmt, keine Sulphosäuren (Sulphostearin-, Sul-

phomagarinsäure etc). Die Behandlung mit Säure ist nur eine vorläufige Operation, welche die nachfolgende Zersetzung der Fettkörper möglich macht, indem sie das Zellgewebe entwässert, carbonisirt und porös macht. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man in der Kälte das Product der Säuerung gehörig auswäscht, wonach man dasselbe vollständig neutral und unverändert finden wird. Die Zersetzung beginnt erst nachher unter der Einwirkung des überhitzten Dampfes. Hierbei sowie auch bei der Methode und der Anwendung von heissem Wasser unter hohem Drucke wird die Zersetzung des Zellgewebes durch die Wärme bewirkt, welche die Hüllen desorganisirt. Bekanntlich löst sich Eiweiss in Wasser bei 150°. — Das neue Verfahren, welches Vf. anwendet, besteht aus drei Operationen: 1. rationelle Säuerung, um das Zellgewebe zu carbonisiren und durchdringlich zu machen; 2. Spaltung der ihrer Hüllen beraubten Fette durch verdünnte Säure. 3. Entfernung der gebräunten Hüllen, welche das Fett dunkelfarbig machen. Das geschieht durch Kochen mit übermangans. Kali und nachheriges Auswaschen. Die so gewonnenen fetten Säuren sind rein weiss, lassen sich leicht pressen und ihr Schmelzpunkt ist 3—4° höher als die der nach anderen Methoden dargestellten. Man hat nur Gefässe nöthig, welche etwa 3—4 Atmosphären Druck aushalten. Die Ausbeute ist fast die theoretische. Das Glycerin ist schön uud man erleidet nicht den geringsten Verlust daran. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Stearinsäure liegt zwischen 58 und 60°. (C. r. **80**. 1142.)

---

## Untersuchungen über die Eiweisskörper,

von

W. Knop.

(Schluss)

Das Caseïn verhält sich anders beim Bromiren als Albumin. Sowie es überhaupt gerinnt, wenn man zu Caseïnlösungen freie Säuren hinzubringt, wird es auch beim Uebergiessen mit der Lösung von Brom in Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure körnig. Bromirt man es bei 50°, so zerfliesst es nicht zu einem Teige wie Albumin, Leim, Horn, Blase, Haar, es bleibt vielmehr auch bei dieser Temperatur noch pulverig. Bringt man solches bei 50° bromirtes, mit Wasser gewaschenes braunes Caseïn unter den Exsiccator und lässt es 4 Wochen über Kalk darin stehen, so stösst es alles anhaftende Brom ab, während Albumin, Leim, Blase, Haar, Horn nach gleicher Behandlung das Brom hartnäckig zurückhalten.

Bromirt man vollkommen vom Fette befreites gepulvertes Caseïn mit der salzsauren Bromlösung bei gewöhnlicher Temperatur, indem man das Pulver 3 Tage mit der Lösung in Berührung lässt und das Gefäss in kaltes Wasser stellt, so erhält man ein weisses bis blassgelbliches Pulver. Die Analyse desselben gab, verglichen mit den aus der vorangesetzten Formel berechneten Zahlen:

| | | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{60}$ | = 720 | 44,33 | 44,27 |
| $H_{96}$ | = 96 | 5,90 | — |
| $Br_4$ | = 320 | 19,64 | 20,40 |
| $N_{12}$ | = 168 | 10,34 | 10,40 |
| $O_{20}$ | = 320 | — | |
| | 1624 | | |

Ersetzt man nun auch hier alle 4 Bromatome durch Wasserstoff, so erhält man

$$C_{60}H_{100}N_{12}O_{20},$$

d. h. die Formel für Eiweiss, minus der Formel für das Oxalsäurenitril: $C_{64}H_{100}N_{16}O_4$ minus $(C_2N_2)_2$.

Das kalt bromirte Eiweiss dagegen hat, wie soeben angeführt, die Formel eines dreifach gebromten Tetraoxydes von diesem Ausdrucke $= C_{60}(H_{97}Br_3)N_{12}O_{20}+O_4$ und es lehrt uns diese Vergleichung einen wesentlichen Unterschied in den Eigen

schaften des Albumins und Caseïns kennen, das Caseïn widersteht der Oxydation nämlich in viel höherem Grade als das Albumin.

Es hat nun bereits vor längerer Zeit SCHWARZENBACH (C.-Bl. 1865. S. 321, auch Jahresber. der Chemie 1865. S. 642) gefunden, dass die schwach mit Essigsäure angesäuerten Lösungen des Caseïns und Albumins mit Platincyankalium Niederschläge geben, welche folgende Zusammensetzung haben:

| Albumin | | Caseïn | |
|---|---|---|---|
| Pt | 5,590 | Pt | 11,18 |
| Cy + HCy | 3,005 | Cy + HCy | 5,43 |
| Albumin | 91,405 | Caseïn | 83,39 |
| | 100,000 | | 100,000 |

SCHWARZENBACH behauptete auf Grund dieser Thatsachen, es müsse das Molecular-gewicht des Albumins genau doppelt so gross sein als das des Caseïns, weil der Platin-gehalt des Albuminniederschlages halb so gross ist, wie der des Caseïnniederschlages.

Mit Rücksicht auf diese Bemerkung bietet die Vergleichung der Zusammen-setzung der beiden bromirten Körper, welche bei der Behandlung von Albumin und Caseïn mit der Lösung von Brom in Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entstehen:

$$\text{bromirtes Eiweiss} = C_{60}(H_{97}Br_3)N_{12}O_{20} + O_4.$$
$$\text{bromirtes Caseïn} = C_{60}(H_{96}Br_4)N_{12}O_{20}$$

einiges Interesse. Denn die erste dieser Formeln kann wegen der unpaaren Anzahl der Bromatome nicht kleiner genommen werden als sie hier geschrieben ist, während die Formel für Caseïn, ohne Verstoss gegen die Grundregel halbirt werden kann, und, wenn man die $Br_4$ durch $H_4$ wieder ersetzt sich vorstellt, und $C_2N_2$ Oxalsäure-nitril dazu addirt, für das Caseïn die Formel:

$$C_{32}H_{50}N_8O_{10},$$

d. h. genau die halbirte Formel des Albumins sich ergiebt.

Die physikalisch verschiedenen Eigenschaften des Caseïns und Albumins, das andere Verhalten bei der Oxydation beider Körper unter dem Einflusse von Wasser und Brom und die verschiedenen Quantitäten Brom, welche Caseïn und Albumin aus der salzsauren Bromlösung aufnehmen, stehen also im Zusammenhange mit der Verschiedenheit der Moleculargewichte beider Körper bei vollkommen gleicher procentischer Zusammensetzung.

Wie bei dem Bromiren des Caseïns und Albumins bei gewöhnlicher Temperatur durch die Lösung von Brom in wässeriger Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, bei Ausschluss von Alkohol, die Oxalsäurenitrilgruppe beseitigt wird, geht aus diesen Untersuchungen über die Eiweisskörper noch nicht klar hervor.

Indessen wird man sich erinnern, dass ENGLER (Annal. d. Chem. u. Ph. Bnd. 33. S. 137) bereits 1865 durch Versuche zeigte, dass das Brom sich direct, und zwar ohne Nebenbildung von Bromwasserstoff (also ohne Verdrängung von Wasserstoff) mit dem Acetonitril verbindet.

Wenn man nun, was sehr wahrscheinlich erlaubt ist, annimmt, dass das Oxalsäurenitril zunächst auch mit Brom direct eine Verbindung eingehe, die sich in der wässerigen Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure löst, bei der Behandlung mit Alkohol aber Bromammonium und Bromwasserstoff- und Kohlensäureäther-Verbindungen liefert, so sind alle die oben bei der Darstellung der gebromten complicirten Säuren und des gebromten Eiweisses und Caseïns beobachteten Erscheinungen genügend erklärt. Der Grund der Abspaltung des Oxalsäurenitrils vom Eiweiss und Caseïn beruht dann auf dieser Verbindung mit Brom, und der Umstand, dass unmittelbar nach der Erzeugung der Bromdioxyleucin- und Bromoxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure mit Anwendung von Alkohol keine Kohlensäure und wesentlich noch kein Ammo-

niak in der sauren Flüssigkeit enthalten ist, auf dem Umstande, dass das Bromoxalsäurenitril sich bis zum Zusatze des Alkohols erhält, und erst mit dem Alkohol jenen Bromwasserstoff-Kohlensäureäther bildet, der mit Kalk gesättigt das oben beschriebene krystallinische Kalksalz liefert. (Vorgetragen in d. Sitzung der Königl. Sächs. Gesellschaft d. Wissenschaften am 16. Juni 1875.)

Nachtrag: Der erste Theil dieser Mittheilungen war bereits in Nr. 25 ausgegeben, als der Bericht der deutschen Chem. Gesellschaft vom 28. Juni erschien, in welchem SCHÜTZENBERGER S. 827 angiebt, „dass alle dem Albumin nahestehenden Proteïnkörper in der Kälte direct Brom aufnehmen in ungefähr gleicher Menge, Gelatin aber nur zu einem Achtel".

Es sei daher darauf hingewiesen, dass ich meine Versuche, die Eiweisskörper durch Brom zu spalten, bereits 1871 in den Berliner Berichten ankündigte, sowie dass dieser Ankündigung schon die Arbeit von HLASIWETZ und HABERMANN (Ann. der Chem. u. Pharm. 159. S. 304) folgte.

Das kalt gebromte Eiweiss habe ich bereits 1874 dargestellt und analysirt. Die aus der Analyse abgeleitete Formel $C_{60}H_{97}Br_3N_{12}O_{24}$ ist schon damals (Wissenschaftl. Beilage zur Leipziger Ztg. vom 30. April 1874) veröffentlicht. Der Grund, dass die ferneren Mittheilungen bis jetzt zurückgehalten wurden, war der, dass ich die kalt bromirten oben aufgezählten Substanzen im Ganzen noch nicht von constanter Zusammensetzung erhalten konnte. Seit der Zeit habe ich allerdings gefunden, dass diese Körper durch Behandlung mit Alkohol und alkoholhaltigem Aether verändert werden, und dass man solche also vermeiden muss. Die gebromten Verbindungen von Caseïn, Leim, Hausenblase, Muskelfleisch, Rinderblase, Pferdehaar und Horn, welche ich jetzt dargestellt habe, wurden alle vor dem Bromiren vollständig entfettet, so dass eine nachträgliche Behandlung mit Aether nicht nöthig war. Das gebromte Caseïn verträgt die Behandlung mit Aether, den man vorher mit Wasser geschüttelt und dadurch von Alkohol befreit hat. Auch Wärme verändert schon die Zusammensetzung. Man muss die Lösung des Broms in Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure abkühlen und darauf erst die gepulverten Substanzen mit diesen Lösungen übergiessen und mehrere Tage in kaltem Wasser stehen lassen. Die auf solche Weise dargestellten Bromverbindungen werden gegenwärtig in meinem Laboratorium analysirt.

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber G. Kazetl's Verfahren, aus Eisenerz oder eisenhaltiger Schlacke direct schmiedbares Eisen und Stahl zu erzeugen.** (Schluss aus vor. Nr.) — Nach diesen Verhandlungen über den fraglichen Gegenstand kann die Hoffnung auf eine glückliche Lösung der Aufgabe der directen Darstellung des Eisens auf dem von KAZETL empfohlenen Wege keine sehr grosse sein. Es sind jedoch viele hierbei in Frage kommende Umstände noch sehr zweifelhaft, andere noch gar nicht berührt, und somit ist durchaus nicht alle Hoffnung des Gelingens abzusprechen. Wenn auch die Abkühlung des Erzbades durch das grosse Quantum gewöhnlicher, mit viel Stickstoff etc. vermischter Generatorgase eine sehr bedeutende sein muss, so bleibt doch erst zu ermitteln, wie sich die Temperaturverhältnisse stellen, wenn anstatt der gewöhnlichen Generatorgase weniger Stickstoff enthaltende Destillations- oder mit Wasserdampf und Kohlengluth erzeugte Gase zur Reduction verwendet, und wenn diese vor ihrer Verwendung in Regeneratoren möglichst erhitzt werden. Auch darf nicht übersehen werden, dass bei Durchführung des Reductionsprocesses in einem Siemens'schen Ofen dem Erzbade beständig Wärme zugeführt wird.

KAZETL beabsichtigt, das Erzschmelzen, das Ausfällen des Eisens, das vollständige Flüssigerhalten des Metalles und der Schlacke, sowie das schliessliche Reguliren des Kohlengehaltes im Eisen in einem und demselben SIEMENS-Ofen durchzuführen. Das Einschmelzen der Erze und das darauf folgende Ausfällen des Eisens soll jedoch in mehreren, nach einander folgenden Chargen (mit 5 bis 10 Ctr. Erz) geschehen, und nach jeder Charge die zurückbleibende Schlacke abgezogen werden. Hierdurch wird eine zu grosse Abkühlung vermieden, und die Einwirkung der Hitze auf

das Metallbad befördert. Sowohl beim Beginne des Processes, um bei dem tief liegenden Boden eine anfängliche Erstarrung des strengflüssigen Eisens zu verhindern, wie am Ende des Processes zur Regulirung des Kohlengehaltes, kann etwas Roheisen eingeschmolzen werden. Zum Herde des Ofens soll statt Quarz Bauxit oder selbst reiner Kalk verwendet werden, und das Einleiten der Reductionsgase wird in ähnlicher Weise bewerkstelligt, wie das Einleiten des Dampfes durch hohle Krücken bei dem sogenannten Dampfpuddeln ausgeführt wurde. Das Schlussproduct soll, wie bei einem gewöhnlichen SIEMENS-Ofen, abgestochen und in Coquillen gegossen werden.

Wenn berücksichtigt wird, dass nach den Beobachtungen von KRAUS von der aus dem verwendeten Brennmateriale erzeugten Hitze in einem gewöhnlichen Zugflammofen nur ca. 7 Proc. und selbst in einem Regenerativ-Gasflammofen blos an 15 Proc. wirklich zur Benutzung gelangen, während dieser Nutzeffect z. B. bei einem Eisenhohofen über 60 Proc. beträgt, so ergiebt sich, dass es ungeachtet des Brennstoffverlustes bei der Verkohlung oder Verkokung dennoch sehr ökonomisch sein müsse, sich zum Erzschmelzen womöglich eines Schachtofens zu bedienen. Ein gewöhnlicher Schachtofen würde hierzu kaum zu verwenden sein, weil es schwer halten dürfte, eine wenigstens theilweise Reduction des Eisens zu vermeiden. Wohl aber möchte hierzu ein Herd, ähnlich den englischen Feineisenherden gebaut und mit einem dahinter angebrachten schachtofenartigen Vorglühherde in Verbindung gebracht, zum Ziele führen, weil ein solcher Schmelzapparat wenig Reparatur erheischen, die Verbrennung überwiegend bis zur Kohlensäure gestatten und eine möglichst vollständige Ausnutzung der erzeugten Wärme bieten würde. Aus diesem Schmelzherde wäre das Erzbad periodisch in den zur Niederschlagsarbeit (zur Reduction) benutzten SIEMENS-Ofens abzustechen.

Was die Erzeugung reinerer Reductionsgase anbetrifft, so ist auf die ausgedehnten Versuche von TESSIÉ DU MOTAY in Comines bei Lille hinzuweisen, welcher dadurch bessere Verbrennungsgase erzeugte, dass er heisse Wasserdämpfe durch einen mit glühenden Cokes gefüllten Schachtofen nieder und die so erhaltenen Gase unten abführte; wenn hierdurch die ganze Gluth nahezu ausgelöscht ist, wird der Dampfzufluss abgesperrt, zu oberst frische Cokes nachgefüllt, zu unterst Wind eingeblasen, und hierdurch der mit glühenden Cokes gefüllte Schacht wieder hergestellt. Im continuirlich solche meist aus Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd bestehende Gase auf diesem Wege zu erzeugen, sind zwei derartige Schachtöfen gleichzeitig in Gebrauch zu nehmen, damit in dem einen die Cokesgluth erneuert werden kann, während sie in dem anderen zum Erlöschen gebracht wird. Vf. hat in seinem mit solchen Gasen gefeuerten Ofen nach der Versicherung eines Augenzeugen Platin zum Schmelzen gebracht. (Pol. C.-Bl. 29. 363.)

**Erdöllagerstätten am nordöstlichen Ufer des kaspischen Meeres.** Das erste Vorkommen von Erdöl wurde im 7. Oul des Vlanskoer Bezirkes im Gurevimer Kreise, zum Gebiete des Ural gehörig, constatirt. Am Wege zwischen Gurevim und Nizne-Embenskoe liegt in der Nähe der Strasse ein See, mit Wasser von bittersalzigem Geschmacke angefüllt, in welchem Asphaltinseln liegen. Dieser Inseln zählt man 12, von denen die grösste einen Diamtr. von 15 Mtr. hat, und dürften dieselben zusammen einen Flächenraum von rund 1200 Quadratmtr. einnehmen. Der See selbst hat eine Länge von 1100 Mtr. bei 210 Mtr. Breite, und erscheinen in demselben die Asphaltinseln als schwarze Erhöhungen, die durch seichtes Wasser getrennt sind. Die Oberfläche derselben ist glatt und zeigt nur an jenen Punkten Erhöhungen, wo die flüchtigen Bestandtheile der Naphta beim Austritt an die Oberfläche nach Zurücklassung des festen Asphaltes entwichen. Die Mächtigkeit der Asphaltablagerung beträgt gegen 0,75 Mtr., unter derselben liegt ein weisser Sand, der mehr oder weniger von Asphalt getränkt ist und eine Schicht von rund 2 Mtr. Stärke bildet, unterhalb wird der Sand bräunlich und gelblich infolge des in demselben befindlichen Erdöls.

Zur Untersuchung des Vorkommens wurden an unterschiedlichen Stellen Gruben ausgehoben, und zwar zwei von je 1 Mtr., eine von 2 und eine von $3^1/_2$ Mtr. Teufe. Beim Ausheben der zwei letzteren Gruben fand man die Sandschicht bei $1^1/_2$ Mtr. ihrer Mächtigkeit so stark mit Erdöl durchdrungen, dass durch einfaches Pressen in der Hand flüssiges Oel hervortrat. Innerhalb drei Stunden erhielt man 30 Liter Erdöl in den tieferen Gruben, während bei 1 Mtr. Höhe von Oben gerechnet Wasser in dieselben eindrang. Als man einen Monat später die Gruben wieder untersuchte, wurde kein Oel gefunden, was jedenfalls darauf hindeutet, das mit jenen Gruben das Erdöllager nicht erreicht wurde und ebenso wenig der Ausfluss desselben, sondern nur jene Partien, welche sich in den Sandschichten angesammelt hatten, abgezapft worden waren.

Betrachtet man die Lage des Sees und die ganze Umgegend, so findet man, dass der See blos von kleinen Hügeln eingeschlossen ist und keine grossen Berge vorhanden sind, in denen eine Anhäufung von Gasen stattfinden könnte, die durch ihren Druck das Oel emporpressen, so dass sich das Erdöllager nur in geringer Teufe befinden kann, und dürfte die Gewinnung desselben nicht viel Kosten verursachen, da man hier mit einfachen Bohrapparaten zum Ziele gelangen dürfte, wenn auch eine Verrohrung des Bohrloches unumgänglich nöthig wäre, um dem Eingehen desselben in der Sandschicht zu begegnen. Die Arbeit müsste auf dem nördlichen, bedeutend höheren Ufer erfolgen, da die ganze Situation der Asphaltinseln darauf hinweist, dass hier das eigentliche Lager zu suchen ist und hier am Lande selbst Asphalt zu Tage tritt. Wenn auch die Gewinnung des Erdöls selbst keine besonderen Schwierigkeiten machen würde, so treten doch Umstände hinzu, welche die Ausbeutung des Reichthums dieser Gegend an diesem Mineral für jetzt beinahe unmöglich machen.

Eine der Hauptschwierigkeiten ist die tiefe Lage des Punktes, indem man erst in 10 Kilomtr. Entfernung einen Punkt findet, wo es möglich ist, zusitzende Wässer abzuleiten. Hierzu kommt noch der Umstand der äusserst schwierigen Verbindung mit den nächstgelegenen Ortschaften Gurevim und Nizne-Embenskoe, da die Entfernung bis zum letzteren Punkte über 110 Kilomtr beträgt und auf der ganzen Strecke gar keine Brunnen mit trinkbarem Wasser zu finden sind, während alle anderen Gewässer mehr weniger salzig sind. Abgesehen vom Wassermangel, ist es auch sonst nicht möglich, Zugvieh zu verwenden, da die umliegende Gegend alles reine Steppe ohne Graswuchs, sogenannter Barchau, ist.

Ein anderes Erdölvorkommen ist bei Kara-Sungul. Dieser Ort liegt südlich von Nizne-Embenskoe, 15 Kilomtr. vom östlichen Ufer des kaspischen Meeres, zwischen den Districten Tuljur, Toltorje-Ceku und Dzarje-Ceke. Diese Gegend ist sandig uneben und ganz wüst. Sie erhebt sich etwas über das übrige Terrain und umschliesst einen Salzsee mit Naphtaquellen. Der See hat eine Länge von rund 650 und eine Breite von 420 Mtrn. Im See selbst befinden sich 2 Gypsablagerungen, welche von den Kirgisen seit undenklicher Zeit zum Baue ihrer Grabdenkmäler ausgebeutet werden. Ebenso benützen selbe das Erdöl als Heilmittel für Hautkrankheiten ihrer Schafheerden; zur Gewinnung desselben graben sie Gruben in die Erde, welche sich mit Erdöl füllen, das auf dem Wasser schwimmt. Es strömt aus einer beiläufig 0,75 Mtr. mächtigen Sandschicht, in der es die festen Bestandtheile als Asphalt zurücklässt. Die Lage der bekannten Erdölquellen, die Formation der Sandschichten lassen wie bei dem obenerwähnten Vorkommen auf geringe Tiefe des Erdöllagers schliessen, und zwar dürfte dasselbe am südlichen Ufer des Sees liegen. Das hier gewonnene Erdöl wurde auf seinen Gehalt an Kerosin geprüft und ergab hievon 19,4 p. c., während das kaukasische gegen 40 p. c. lieferte. Dieser so differente Halt an Kerosin dürfte weniger in der ursprünglichen Zusammensetzung des Oels, als in der Art und Weise seiner Gewinnung zu suchen sein. Denn während die Proben von kaukasischem Oel von sozusagen lebendigen Quellen genommen waren, hatte das von den Kirgisen gewonnene Oel bei seinem Durchgange durch die mit Asphalt getränkte Sandschicht viel Gelegenheit, davon Partien zu lösen, und war das Quantum der mehr flüchtigen Bestandtheile gegenüber den der weniger flüchtigen ein geringeres als bei natürlicher Zusammensetzung, so dass gar kein Zweifel vorliegt, dass bei Probenahme unmittelbar an der Lagerstätte der Procentgehalt an Kerosin in dem kaspischen Oel derselbe wie im kaukasischen sein dürfte. Das Oel hatte eine braungelbe Farbe, 0,869 specifisches Gewicht und unangenehmen Geruch, der vom Schwefelwasserstoff herzurühren schien.

Die Destillation begann bei 195° C.; nachdem alles Kerosin übergegangen war, was zwischen 195 bis 310° C. erfolgte, blieb ein Rückstand, der entweder zur Paraffinerzeugung benützt werden kann oder ausgezeichnetes Maschinenschmieröl liefert. Die Verbindung dieser Gegend mit bewohnten Punkten ist ebenfalls sehr schwierig, da sich derselben alle oberwähnten Hindernisse in den Weg stellen.

Ausser diesem Oelvorkommen findet man beim Berge Imam-Kara Asphaltlager. Südöstlich von Nizne-Embenskoe, beiläufig 80 Kilomtr. von demselben entfernt, liegen die Berge Koi-Kara und Imam-Kara, und befinden sich im ersteren Kalksteinlager, aus welchen Kalk gewonnen wird, bei dem zweiten aber grosse Lager von asphalthaltigem Sandstein. Man unterscheidet vom letzteren zwei Arten; einen braunen und einen schwarzen, welche Farben von der mehr oder weniger grösseren Imprägnation des Sandsteins mit Asphalt herrühren. Der braune Asphalt brennt schlecht, entwickelt viele Gase, während der schwarze eine bessere Flamme giebt, jedoch nur in Mengung mit anderem Brennmaterial. Der schwarze Asphalt enthält etwa 15,43 p. c. brennbare Bestandtheile und hat die schätzenswerthe Eigenschaft im kochenden Wasser oder bei gelindem Erwärmen so weit zu erweichen, dass daraus mit Leichtigkeit Ziegel, Platten etc. geformt werden können, die nach dem Erkalten vollkommen erhärten, so dass hieraus mit grossem Vortheile Trottoirplatten und ähnliche Fabricate hergestellt werden können.

Ausser diesen zwei Asphaltarten findet man in derselben Gegend auch Ozokerit, wenn auch nur mehr in untergeordneter Quantität. Nach den Aussagen der Kirgisen findet man auch hinter dem Berge Imam-Kara gegen die Alacinberge Erdwachs in grösseren Quantitäten. Ausserdem soll in derselben Gegend bei Monajli das Erdöl an vielen Punkten zu Tage treten; da ferner Asphalt an vielen dieser Orte in den Ebenen zum Vorschein kommt, so scheinen alle diese einzelnen Erscheinungen zusammenzugehören und ihren Ursprung in mächtigen Petroleumlagern zu haben. Dies wird noch hiedurch bestätigt, dass nach Mittheilungen, welche Kirpicnik zu Gurevskim erhielt, auch bei Matin-Kuza die Kirgisen auf sehr reichliche Erdölquellen gestossen sind, welche mit den obigen jedenfalls im Zusammenhange stehen. Wenn diese an Salz und Naphta so reichen Gegenden durch Verbesserung der Communicationsmittel daselbst den bereits mehr bevölkerten Gegenden so nahe gerückt sein werden, dass sie von da mit allen zur Ausbeutung dieser Mineralschätze nöthigen Vorrichtungen, mit Lebensmitteln und Arbeiterpersonal versehen werden können, so ist gar kein Zweifel, dass sich dann sehr bald das zur Begründung einer lebensfähigen Industrie nöthige Capital finden wird, während unter jetzigen Verhältnissen jede grössere Unternehmung nur mit Schaden arbeiten müsste. (Oesterr. Ztschr. **23**. 153.)

**Analysen einiger österreichischer Biere,** von O. Kohlrausch. I. Klein-Schwechater Exportbier (Flaschenbier); II. St. Marxer Lagerbier (Fassb.); III. Hütteldorfer Lagerbier (Fassb.).

IV. Liesinger Lagerbier (Fassb.); V. Pilsener Lagerbier, aus dem bürgerl. Brauhause (Fassb.); VI. Chotzener Lagerbier (Fassb.); VII. Wittingauer Lagerbier (Fassb.); VIII. Staaber Exportbier (Flaschenb.); IX. Kreuzherrenbrauerei Prag (Prälatenbier, Flaschenb.); X. dieselbe (Lager in 1-Lit.-Flaschen); XI. Brüd. Tchinkel'sche Brauerei, Lobositz (Alebier, Flaschenb.); XII. dieselbe (Schankbier, Flaschenb.); XIII. Gräfl. Larisch-Mönich'sche Brauerei, Karwin (Extra-Damenbier, Flaschenbier); XIV. dieselbe (Lagerbier, Flaschenb.); XV. dieselbe (Salonbier, Flaschenb.)

Analysen.

| Biersorte | Farbe | Dichte | Asche p. c. | Kohlens. p. c. | A Alkohol p. c. | E Extract p. c. | Wasser p. c. | Wirkl. Vergährungsgrad | Quotient $\frac{E}{A}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 10,5 | 1,0174 | 0,1940 | 0,25 | 3,90 | 6,15 | 89,95 | 7,48 | 1,57 |
| II. | 5,3 | 1,0189 | 0,2431 | 0,24 | 2,76 | 6,00 | 91,24 | 5,38 | 2,17 |
| III. | 10,0 | 1,0177 | 0,2006 | 0,16 | 3,67 | 6,05 | 90,28 | 7,08 | 1,65 |
| IV. | 9,5 | 1,0179 | 0,2208 | 0,20 | 3,11 | 6,55 | 90,34 | 6,00 | 2,10 |
| V. | 5,2 | 1,0129 | 0,1974 | 0,14* | 3,55 | 5,15 | 91,30 | 6,90 | 1,45 |
| VI. | 5,9 | 1,0126 | 0,1705 | 0,10 | 2,99 | 4,95 | 92,06 | 5,84 | 1,66 |
| VII. | 4,2 | 1,0106 | 0,2144 | 0,30 | 3,42 | 4,65 | 91,93 | 6,67 | 1,36 |
| VIII. | 6,7 | 1,0100 | — | 0,22 | 4,79 | 4,65 | 90,56 | 9,19 | 0,97 |
| IX. | 9,5 | 1,0160 | — | 0,29 | 4,32 | 5,95 | 89,73 | 8,29 | 1,37 |
| X. | 6,5 | 1,0128 | 0,1737 | 0,24 | 3,42 | 4,75 | 91,83 | 6,68 | 1,38 |
| XI. | 9,1 | 1,0204 | 0,2271 | 0,28 | 3,68 | 7,10 | 89,22 | 7,05 | 1,93 |
| XII. | 5,6 | 1,0129 | 0,1676 | 0,19 | 3,41 | 4,85 | 91,74 | 5,43 | 1,42 |
| XIII. | — | 1,0181 | 0,2137 | 0,15 | 2,89 | 5,95 | 91,16 | 5,60 | 2,06 |
| XIV. | — | 1,0173 | 0,2422 | 0,17 | 3,45 | 6,35 | 90,20 | 6,65 | 1,84 |
| XV. | — | 1,0285 | 0,3118 | 0,25 | 4,36 | 8,45 | 87,19 | 8,23 | 1,94 |

Die Farben der Biere wurden mit dem Stammers'chen Farbenmaasse bestimmt. (Pol. C.-Bl. 29. 439.)

**Galvanisirungen auf Glas und Porzellan,** von P. Weiskopf. Angeregt durch Kosch in Wien, bei welchem er herrliche galvanische Niederschläge auf Glas und Porzellan sah, hat der Vf. eine Reihe von Versuchen angestellt, die den Zweck verfolgten, die Galvanoplastik für die Decoration von Glas-, Porzellan- und Thon-Waaren nutzbar zu machen. Er lässt in Nachstehendem seine bisherigen Erfahrungen, in Kürze zusammengefasst, folgen, sich vorbehaltend, ausführliche Mittheilungen und Anweisungen später zu geben, wenn die Reihe seiner Versuche zum Abschlusse gelangt ist. In Frankreich scheinen Verzierungen, mittels galvanischer Niederschläge auf Porzellan erzeugt, nicht neu zu sein, obwohl bisher darüber nichts in die Oeffentlichkeit gedrungen ist. Vf. sah in der Sammlung der keramischen Versuchsstation in Wien einen Porzellanbecher mit Emailmalerei, deren Contouren breite Goldstreifen bildeten. Diese Goldstreifen, ebenso hoch (relief) wie die Emaillirungen, waren weich, liessen sich mit dem Stichel tief graviren und zeigten als Untergrund Kupfer, welches am Grunde sehr fest haftete. Es ist demnach zweifellos, dass diese Kupferstreifen mittels Galvanoplastik auf das Porzellan niedergeschlagen u. dann vergoldet wurden. Es mag dies auf die Art geschehen, dass zuerst die Emails aufgemalt und gebrannt werden; die Stellen, an die später die erhabenen Goldcontouren treten sollen, werden mit Polir- oder gutem Glanzgolde gemalt und nach dem Einbrennen der galvanischen Verkupferung unterworfen. Sobald die Kupferschicht die Höhe der Emailmalerei erreicht hat, kommt das Stück in ein Goldbad und wird oberflächlich vergoldet. Diese Vermuthung scheint besonders begründet durch Versuche, die Kosch mit Vergoldungen auf Glas machte. Er liess Rosetten, nach seinem Verfahren gedruckt, in Polirgold auf Glas abziehen, einbrennen und galvanisch verkupfern. Die 2—3 Mmtr. hohen Verkupferungen hafteten sehr fest auf dem Glase, waren gleichmässig erhaben und das Kupfer so dicht und weiss, dass es sich mit dem Stichel gut graviren und ciseliren liess.

Gestützt auf das vorstehend Angegebene hat Vf. die Versuche weiter fortgesetzt; dieselben beschränkten sich hauptsächlich auf die Decorirung von Glasschmuckgegenständen, als: Broches, Knöpfe und Perlen. Der von ihm verwendete Apparat besteht aus einem Daniell'schen Elemente und die Badschaalen aus cylindrischen Gläsern, und die benutzten Bäder sind folgende:

*Die Bestimmung der Kohlensäure im Pilsener Biere wurde des auffallend niedrigen Resultates wegen einige Male wiederholt, und das Bier direct aus dem Fasse in der Gause'schen Bierhalle in den mit Chlorbarium und Ammoniak versehenen Kochkolben gegeben. In einem Falle wurde sogar nur 0,10 p. c. Kohlensäure gefunden. Es ist dies um so auffallender, da Pilsener und Wittingauer Bier, welches letztere den höchsten Procentsatz von Kohlensäure aufweist, in jeder Beziehung einander ähnlich sind.

Kupferbad: 2 Gwchtsthle. Kupfervitriol in 5 Gwchtsthln. Wasser gelöst.

Silberbad: 17 Thle. salpeters. Silberoxyd in 170 Thln. Wasser gelöst. Ferner 13 Thle. Cyankalium in 130 Thln. Wasser gelöst und beide Lösungen gemischt. Der zuerst entstehende käsige Niederschlag muss sich wieder vollkommen lösen.

Goldbad I.: 7 Thle. Gold werden in Königswasser gelöst, mit überschüssigem Ammoniak gefällt, der Niederschlag decantirt, filtrirt und noch feucht in eine heisse Lösung von 9 Thln. Cyankalium in 30 Thln. Wasser eingetragen und nach dem vollständigen Lösen mit 60 Thln. Wasser verdünnt.

Goldbad II. (Grüngold): 10 Thle. des Goldbades I. werden mit einem Theile des Silberbades vermischt und nicht filtrirt.

Goldbad III.: 10 Thle. des Goldbades I. werden mit einem Theile Cyankupferlösung (käuflich) vermischt. Dieses Bad liefert das sogen. Rothgold.

Um die Wirkung der einzelnen Bäder und die der verschiedenen Unterlagen zu erproben, nahm Vf. Glasplättchen von 42 Mmtr. Durchmesser und überzog dieselben mit Glanzgold. Im Kupferbade erhielt er nach $1^1/_2$ Stdn. eine ca. 0,5 Mmtr. dicke Schicht, die sich aber beim Reiben mit dem Finger sammt der Goldschicht ohne viel Schwierigkeiten von der Glasplatte ablöste. Im Silberbade und im Goldbade I setzten sich sofort an die Plättchen Wasserstoffgasbläschen an, und an diesen Stellen löste sich das Glanzgold sofort ab; andere, dichtere Stellen, besonders die Ränder überzogen sich sofort mit galvanischen Niederschlägen, die aber matt und ungleich waren. Nach $1^1/_2$ Stdn. war der Niederschlag von Silber ungefähr 0,5 Mmtr., der von Gold kaum 0,25 Mmtr. stark, löste sich leicht ab unter Mitnahme des Glanzgoldes. (Sprechsaal **8**. 109.)

## Technische Notizen.

**Kohlenproduction des deutschen Reiches.** Deutschland nimmt unter den Kohle producirenden Ländern die zweite Stelle ein. Seine Gesammtförderung hat sich von 28,16 Mill. metr. Tonnen im Jahre 1866 auf 42,32 Mill. im J. 1872, also in 7 Jahren um 50,27 p. c. gehoben (vergl. C.-Bl. 1875. 30). Dem officiellen Ausstellungsberichte von J. Pechar und A. Perz entnimmt die Redact. des Polyt. Centralblattes unter Benutzung eines Manuscriptes von K. Busch folgende specielle Angaben über Production der einzelnen Länder Deutschlands.

| Productions-Länder | Production in metr. Tonnen à 20 Ctr. | | | | Zusammen | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Steinkohlen | | Braunkohlen | | | |
| | Menge | p. c. | Menge | p. c. | Menge | p. c. |
| Preussen | 29,523776 | 88,64 | 7,449636 | 82,61 | 36,973412 | 87,36 |
| Sachsen | 2,946261 | 8,85 | 601448 | 6,67 | 3,547709 | 8,38 |
| Anhalt | — | — | 467454 | 5,18 | 467454 | 1,11 |
| Bayern | 412412 | 1,24 | 12067 | 0,13 | 424479 | 1,00 |
| Elsass-Lothringen | 290205 | 0,87 | 2223 | 0,02 | 292438 | 0,69 |
| Thüringische Staaten | 14779 | 0,04 | 249279 | 2,76 | 264058 | 0,62 |
| Braunschweig | 498 | — | 185295 | 2,06 | 185793 | 0,44 |
| Schaumburg-Lippe | 106770 | 0,32 | — | — | 106770 | 0,25 |
| Hessen | — | — | 46576 | 0,52 | 46576 | 0,11 |
| Baden | 11,715 | 0,04 | — | — | 11715 | 0,03 |
| Mecklenburg | — | — | 4065 | 0,05 | 4065 | 0,01 |
| Oldenburg | 2 | — | — | — | 2 | — |
| Summa | 33,306418 | 100 | 9,018053 | 100 | 42,324471 | 100 |

Die Zahl der Kohlenwerke des deutschen Reiches betrug im Jahre 1870 1362, wovon 560 der Steinkohlenförderung, 802 der Braunkohlenförderung gewidmet waren. (Pol. C.-Bl. **29**. 382.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Nº 28. **Chemisches** 14. Juli 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber eine Modification der herrschenden Gastheorie, von C. Puschl. (Schluss folgt.) — Kleine Mittheilungen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**C. H. Wolff,** Ueber Bestimmung der *Schmelztemperatur organischer Körper.* Ein zu diesem Zwecke von J. Löwe construirter sehr sinnreicher Apparat besteht in einem elektromagnetischen Weckerapparate, in dessen Schliessungsbogen an einer Stelle ein mit der zu untersuchenden Substanz überzogener, in Quecksilber tauchender Platindraht eingeschaltet ist. Das Quecksilberbad wird langsam erwärmt, und in dem Augenblicke, wo die den Platindraht überziehende Substanz schmilzt, setzt der Strom den Wecker in Thätigkeit. (Ztschr. anal. Chem. **11.** 211). Vf. glaubt, dass die Genauigkeit der zu erzielenden Resultate wesentlich durch die Form und Dicke des Platindrahtes bedingt wird. Löwe wendet einen mässig dicken, unten zugespitzten Platindraht, der in eine Glasröhre eingeschmolzen, mittels Stativs gehalten und senkrecht in das Quecksilber eingeschoben wird, an. Hiermit angestellte Versuche ergaben dem Vf. indess wenig übereinstimmende Resultate. Er fand den Schmelzpunkt des weissen Wachses variirend zwischen 61,2 und 65,4°. Er wandte deshalb statt des dicken, unten zugespitzten Platindrahtes einen dünneren an, von der Stärke wie man ihn zu Löthrohrversuchen verwendet, und bog denselben unten in einen runden Bogen um, dergestalt, dass die Länge des umgebogenen Endes etwa 8 Mmtr. betrug und der Abstand beider Enden, also die Biegung, 5 Mmtr. ausmachte. Taucht man nun das umgebogene Ende ein oder zwei Mal in die geschmolzene Substanz, welche man vorher so weit hat erkalten lassen, dass sie an den Rändern des Gefässes, in denen sie geschmolzen, zu erstarren beginnt, so überzieht sich das eingetauchte Ende mit einer durchaus gleichmässig dicken Schicht der zu prüfenden Masse. Der Draht wird durch eine an einem Stativ befestigte kleine Pincette gehalten und mit dem umgebogenen überzogenen Theile 4 bis 5 Mmtr. tief ins Quecksilber getaucht, welches sich in einem kleinen Porcellantiegel befindet. Die Pincette steht mit dem freien Pole des galvanischen Elementes in leitender Verbindung. Ausserdem taucht in das Quecksilber ein in $^1/_5$ Grade getheiltes Thermometer, an dessen unterem Theile durch Ueberschieben eines Kautschukringes ein Platindraht befestigt ist, der mit dem von der Glocke kommenden Leitungsdrahte verbunden wird. Die Erwärmung des Quecksilbers geschieht in geeigneter Weise. Bei Substanzen, die unter 100° schmelzen, bedient sich Vf. eines Wasserbades, in welches der Platintiegel eintaucht. Als Elektricitätserreger kann jedes schwach wirkende galvanische Element mit nicht zu grosser Spannung dienen; sehr bequem dazu sind die kleinen, mit Chromsäuremischung gefüllten einfachen Flaschenelemente, bei denen man durch mehr oder weniger tiefes Einsenken der Kohlenzinkplatten beliebig starke Intensität des Stromes erzeugen kann. Mit dem so abgeänderten Apparate hat Vf. ganz übereinstimmende Resultate erhalten. Bei 22 aufeinander folgenden Bestimmungen ergab sich für das oben erwähnte weisse Wachs 62,8°; die niedrigste zu notirende Temperatur war 62,4°, die höchste 62,9°; in den meisten Fällen schellte die Glocke genau bei 62,3°. (Arch. Pharm. [3] **6.** 534.)

**E. Hoffmann,** *Kautschukventil.* Durch eine kleine Abänderung gelingt es, das bekannte Bunsen'sche Kautschukventil (bestehend aus einem durch scharfen Schnitt mit einem

Schlitze versehenen, an einem Ende mittels eines Stückchen Glasstabes verschlossenen, 4 bis 5 Cmtr. langen Kautschukschlauch) mit ausgezeichnetem Schlusse gegen starken äusseren Druck herzustellen. Man nimmt den Glaspfropf so lang, dass er, in das Kautschukrohr geschoben, noch ein Stück über den Schlitz reicht, verengt ihn aber an dieser Stelle durch Ausziehen, so dass sein Durchmesser dort geringer ist als das Lumen des Kautschukrohres. Bei dieser Einrichtung können Gase und Flüssigkeiten ungehindert austreten, dagegen werden bei stärkerem Drucke die Ränder des Schlitzes fest gegen den, wenn auch engeren Glasstab angedrückt. (Arch. Pharm. [3] **6**. 525.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**E. Sasse,** Die *ellipsoidischen Schraubenbahnen der Atome* und die *Auferstehung der Alchymie.* (Pol. J. **216**. 181.)

**O. Loew,** Zur Lehre von den *katalytischen Erscheinungen.* Vf. versucht, die Erscheinungen dieser Art unter Ausschluss der Affinität auf rein mechanischem Wege aus der Form der Moleküle der sich berührenden Körper und den Wirkungen der Adhäsion und Gravitation zu erklären. (J. prakt. Chem. [N. F.] **11**. 372.)

**J. Thomsen,** Thermochemische Untersuchungen: 16. Ueber *Lithium*, *Natrium*, *Kalium*, *Magnesium* und *Aluminium*. — 17. Ueber das *Quecksilber* und seine Verbindungen. — 18. Ueber *Mangan*, *Zink*, *Cadmium* und *Eisen*. Wir müssen uns darauf beschränken, aus diesen sehr umfangreichen Untersuchungen die wichtigsten Zahlenresultate hier anzuführen, im Uebrigen aber auf das Original zu verweisen:

1. Wärmetönung bei der Bildung der wasserfreien Chlorverbindungen von K, Na, Li, Mg und Al und bei der Lösung in Wasser:

| | | | |
|---|---|---|---|
| (K,Cl) | = 105610 Cal. | (KCl,Aq) | = −4440 Cal. |
| (Na,Cl) | = 97690 „ | (NaCl,Aq) | = −1180 „ |
| (Li,Cl) | = 93810 „ | (LiCl,Aq) | = +8440 „ |
| ($Mg,Cl_2$) | = 151010 „ | ($MgCl_2$,Aq) | = 35920 „ |
| ($Al_2,Cl_6$) | = 321870 „ | ($Al_2Cl_6$,Aq) | = 153690 „ |

2. Wärmetönung bei der Bildung von wasserfreien Brom- und Jodverbindungen von K und Na und des chlors. Kalis:

| | | | |
|---|---|---|---|
| (K,Br) | = 95310 Cal. | (K,J) | = 80130 Cal. |
| (Na,Br) | = 85730 „ | (Na,J) | = 69080 „ |

3. Wärmetönung bei der Bildung der Hydrate:

| | | | |
|---|---|---|---|
| (K,O,H) | = 104000 Cal. | ($K_2,O,H_2$) | = 139640 Cal. |
| (Na,O,H) | = 102030 „ | ($Na_2$, O, $H_2$) | = 135700 „ |
| ($Mg,O_2,H_2$) | = 217320 „ | ($Mg,O,H_2$) | = 148960 „ |
| ($Al,O_3,H_3$) | = 296940 „ | ($Al_2,O_3,3H_2$) | = 388800 „ |

4. Wärmetönung bei der Bildung der vom Vf. untersuchten Quecksilberverbindungen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Feste Körper | ($Hg_2$,O) | = 42200c | Oxydul |
| | (Hg, O) | = 30660 | Oxyd, gelbes |
| | ($Hg_2,Cl_2$) | = 82550 | Chlorür |
| | ($Hg_2$, $Br_2$) | = 68290 | Bromür |
| | ($Hg_2,J_2$) | = 48440 | Jodür |
| | (Hg,$Cl_2$) | = 63160 | Chlorid |
| | (Hg,$Br_2$) | = 50550 | Bromid |
| | (Hg,$J_2$) | = 34310 | Jodid |
| | (Hg,$Br_4K_2$) | = 242400 | Kaliumquecksilber-Bromid |
| Wässerige Lösungen | ($Hg_2O,3NO_2HAq$) | = 5790 | Neutralisation |
| | ($Hg_2$,O,$3NO_2HAq$) | = 47990 | Oxydation |
| | (HgCl$_2$,Aq) | = − 3300 | Lösungswärme |
| | (HgBr$_4$K$_2$,Aq) | = − 9750 | |
| | (HgCl$_2$,K$_2$Cl$_2$Aq) | = − 1380 | Auflösen des Quecksilberhaloids in einer Lösung des Kaliumhaloids |
| | (HgBr$_2$,K$_2$Br$_2$Aq) | = + 1640 | |
| | (HgJ$_2$,K$_2$J$_2$Aq) | = + 3450 | |
| | (Hg,$Cl_2$,Aq) | = 59860 | Chlorid in der Lösung |
| | ($HgO_2,Cl_2H_2Aq$) | = 18920 | Neutralisation. |

5. Wärmetönung bei der Bildung der Manganverbindungen für Mn = 55:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Feste Körper | $(Mn,Cl_2)$ = | 111990c | wasserfreies Chlorür |
| | $(Mn,O,H_2O)$ = | 94770 | Oxydulhydrat |
| | $(Mn,O_2,H_2O)$ = | 116280 | Superoxydhydrat |
| | $(Mn_2,O_8,K_2)$ = | 389650 | Kaliumpermanganat |
| | $(Mn,O_3,SO_3,4H_2O)$ = | 190·10 | Kryst. Sulphat aus Metall, Sauerstoff, schwefliger Säure und Wasser |
| | $(Mn,O_3,SO_2,5H_2O)$ = | 192540 | |
| Lösungen | $(MnCl_2,Aq)$ = | 16010 | Lösungswärme des Chlorürs |
| | $(MnSO_4.4H_2O,Aq)$ = | 1770 | „ des Sulphats mit $4H_2O$ |
| | $(MnSO_4,5H_2O,Aq)$ = | 40 | „ des Sulphats mit $5H_2O$ |
| | $(Mn_2O_3K_2,Aq)$ = | —20790 | „ des $Mn_2O_8K_2$ |
| | $(\overline{Mn},SO_3Aq)$ = | 26480 | Neutralisationswärme des Oxydulhydrates |
| | $(\overline{Mn},H_2Cl_2Aq)$ = | 22950 | |
| | $(Mn,O,SO_3Aq)$ = | 121250 | Sulphat in wässeriger Lösung |
| | $(Mn,Cl_2,Aq)$ = | 128000 | Chlorür |
| | $(2\overline{Mn},O_8,2KAq)$ = | 14760 | $Mn_2O_8K_2$ aus Oxydulhydrat gebildet |
| | $(2\overline{MnO},O_3,2KAq)$ = | —28260 | $Mn_2O_8K_2$ aus Hyperoxydhydrat gebildet. |

6. Wärmetönung bei der Bildung der Zinkverbindungen für Zn = 65:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Feste Körper | $(Zn,O)$ = | 85430c | Zinkoxyd |
| | $(Zn,O,H_2O)$ = | 82680 | Zinkoxydhydrat |
| | $(Zn,Cl_2)$ = | 97210 | Zinkchlorid |
| | $(Zn,O_2,SO_2,7H_2O)$ = | 181660 | Zinksulphat |
| Lösungen | $(ZnCl_2,Aq)$ = | 15630 | Lösungswärme des Chlorids |
| | $(ZnSO_4,7H_2O,Aq)$ = — | 4240 | „ des krystallisirt. Sulphats |
| | $(Zn,Cl_2,Aq)$ = | 112840 | Chlorid in wässeriger Lösung |
| | $(Zn,O,SO_3Aq)$ = | 106090 | Sulphat „ „ „ |
| | $(\overline{ZnO},SO_3Aq)$ = | 20660 | Neutralisation des Anhydrids |
| | $(\overline{Zn},SO_3Aq)$ = | 23410 | Neutralisation des Hydrats |
| | $(\overline{Zn},2HClAq)$ = | 19880 | |
| | $(\overline{Zn},2C_2H_4O_2Aq)$ = | 18030 | |

7. Wärmetönung bei der Bildung der Cadmiumverbindungen für Cd = 112:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Feste Körper | $(Cd,Cl_2)$ = | 93240c | Wasserfreies Chlorid |
| | $(Cd,O,H_2O)$ = | 65680 | Oxydhydrat |
| | $(Cd,O_2,SO_2,{}^8/_3H_2O)$ = | 158290 | Krystallisirtes Sulphat |
| Lösungen | $(CdCl_2,Aq)$ = | 3010 | Lösungswärme des Chlorids |
| | $(CdSO_4,{}^8/_3H_2O,Aq)$ = | 2540 | „ „ Sulphats |
| | $(Cd,Cl_2,Aq)$ = | 96250 | Bildung von Chlorid und Sulphat in wässeriger Lösung |
| | $(Cd,O,SO_3Aq)$ = | 89500 | |
| | $(\overline{Cd},SO_3Aq)$ = | 23820 | Neutralisationswärme für Schwefelsäure |
| | $(\overline{Cd},H_2Cl_2Aq)$ = | 20290 | „ für Chlorwasserstoffsäure |
| | $(\overline{Cd},N_2O_5Aq)$ = | 20320 | „ für Salpetersäure |
| | $(\overline{Cd},S_2O_5Aq)$ = | 20360 | „ für Unterschwefelsäure |

8. Wärmetönung bei der Bildung der Eisenverbindungen für Fe = 56:

| | | |
|---|---|---|
| $(Fe,Cl_2)$ = | 82050c | Bildung der Chloride aus den Elementen |
| $(Fe_2,Cl_6)$ = | 192060 | |
| $(2FeCl_2,Cl_2)$ = | 27960 | Sesquichlorid aus Protochlorid gebildet |
| $(Fe,O,H_2O)$ = | 68280 | Bildung der Hydrate aus Metall, Sauerstoff und Wasser |
| $(Fe_2,O_3,3H_2O)$ = | 191130 | |
| $(2\overline{Fe},O)$ = | 54570 | Oxydation des Oxyduls zu Oxydhydrat |
| $(FeCl_2,Aq)$ = | 17900 | Lösungswärme der beiden Chloride und des Protosulphats |
| $(Fe_2Cl_6.Aq)$ = | 63360 | |
| $(FeSO_4,7H_2O,Aq)$ = — | 4510 | |
| $(\overline{Fe},SO_3Aq)$ = | 24920 | Neutralisationswärme des Oxydulhydrats in wässeriger Lösung |
| $(\overline{Fe},2HClAq)$ = | 21390 | |

| | | |
|---|---|---|
| $(2Fe,3SO_3Aq)$ = | 33750c | Neutralisationswärme des Oxydhydrats in wässeriger Lösung |
| $(2Fe,6HClAq)$ = | 33450 | |
| $(2Fe,N_2O_5Aq)$ = | 33600 | |
| $(2Fe,Cl_2O_5Aq)$ = | 31200 | |
| $(2Fe,2C_2H_4O_2Aq)$ = | 23970 | |
| $(Fe,Cl_2,Aq)$ = | 99950 | Bildung d. Chloride in wässeriger Lösung |
| $(Fe_2,Cl_6,Aq)$ = | 255420 | |
| $(2FeCl_2Aq,Cl_2)$ = | 55520 | |
| $(Fe,O,SO_3Aq)$ = | 93200 | Bildung der Sulphate in wässeriger Lösung |
| $(Fe_2,O_3,3SO_3Aq)$ = | 224880 | |

Von den untersuchten 10 Metallen sind die folgenden 9 wasserzersetzende, d. h. sie lösen sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung. Die Wärmetönung bei diesem Processe ist für jedes entwickelte Molekül Wasserstoff

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| für Lithium | 125860 Cal. | Magnesium | 10~290 Cal. | Zink | 34200 Cal. |
| für Kalium | 123700 „ | Aluminium | 79880 „ | Eisen | 21310 „ |
| für Natrium | 114380 „ | Mangan | 49360 „ | Cadmium | 17610 „ |

und diese Werthe zeigen die verschiedene Intensität, mit welcher der Process bei den genannten Metallen verläuft. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **11**. 233. 402.)

## 4. Organische Chemie.

**G. Goldschmiedt**, Ueber die *Bestandtheile des aus schwarzem Senfsamen gewonnenen fetten Oeles.* (Wien. Sitz.-Ber. **70**. 451; C.-Bl. 1874. 804.)

**Th. Morawski**, Zur Kenntniss der *Oxycitraconsäure* und anderer *Abkömmlinge der Brenzcitronensäuren*. 1. Ueber Oxycitraconsäure; Umwandlung derselben in Citraweins.; Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure und rauchende Salzsäure. — 2. Ueber Monochloritamalsäure und ihre Zersetzung durch Basen. — 3. Beiträge zur Kenntniss der Mesacons.; Einwirkung von Chlor auf dieselbe; Mesadibrombrenzweinsäure. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **11**. 430.)

**Flückiger**, Experimente mit einigen *Camphersorten*. (Pharm. J. and Transact.; Arch Pharm. [3] **6**. 550.)

**Ad. Baeyer**, Ueber *aromatische Nitrososubstitutionsproducte*. Die Nitrosoderivate des Dimethyl- und Diäthylanilins, des Phenols, Naphtols und des Resorcins können sämmtlich durch directe Einwirkung der salpetrigen Säure erhalten werden. (Siehe die folgenden Mittheilungen von Schraube, Kopp, ter Meer, Fuchs und Fitz.) Die Nitrosogruppe tritt in der Regel nur einmal ein, beim Resorcin dagegen gleich zweimal. Alle Körper aus dieser Klasse zeigen das von Caro und Baeyer (C.-Bl. 1874. 548) als typisch bezeichnete Verhalten, durch Oxydation in Nitro-, durch Reduction in Amidosubstanzen überzugehen. Sie sind sehr reactionsfähig, im reinen Zustande aber vollkommen beständig. Ihr Verhalten ist nicht so gleichförmig wie das der Nitrokörper; das Ninitrosoresorcin steht ziemlich isolirt da, aber auch die übrigen sind unter einander in vielen Punkten verschieden. So ist z. B. das Nitrosophenol ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es tiefgreifende Zersetzungen erfährt, während das Nitrosonaphtol und das Nitrosodimethylanilin verhältnissmässig beständige Verbindungen sind. Die Nitrosoderivate des Dimethylanilins, des Phenols und Naphtols geben mit den aromatischen Basen und Phenolen moleculare Verbindungen, welche durch Schönheit der Farbe und Krystallisationsfähigkeit auffallen und in ihrem Verhalten den Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe gleichen. Besonderes Interesse verdient ferner die Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol und das Verhalten der Nitrosoderivate gegen aromatische Basen, worüber Vf. nächstens eingehend berichten wird.

*Nitrosonaphtalin*, $C_{10}H_7(NO)$ wurde im Zustand völliger Reinheit dargestellt: Gelbkörnige Krystalle, Schmelzp. 89°. (Ber. Chem. Ges. **8**. 614.)

**C. Schraube**, Ueber *Nitrosodimethylanilin*. Die früher von Baeyer und Caro (C.-Bl. 1874. 548) gemachte Angabe über die Darstellungsweise des salzs. Nitrosodimethylanilins wird jetzt in etwas modificirt: 50 Thle. Dimethylanilin, 100 Thle. conc. Salzsäure und 60 Thle. eines Gemisches von 1 Vol. Salzsäure und 2 Vol. Alkohol zusammengebracht, werden mit Eis abgekühlt und mit 75 Thln. Amylnitrat von 0° versetzt; im Uebrigen wird, wie früher angegeben, verfahren. Für das freie Nitrosodimethylanilin wird jetzt der analytische Beleg beigebracht, welcher der Formel $C_6H_4NO.N(CH_3)_2$ entspricht. Von Salzen wurden dargestellt das salpetersaure, schwefelsaure, pikrinsaure, saure und neutrale oxalsaure Salz. Ferner wurden Additionsproducte des Körpers mit Anilin, Paratoluidin

Dimethylanilin, Phenol und Silbernitrat gewonnen; ausserdem die Reductionsproducte: Phenylendimethyldiamin und Tetramethyldiamidoazoxybenzol; sowie die Oxydationsproducte: Nitrodimethylanilin und Dinitrodimethylanilin. (Ber. Chem. Ges. **8**. 616.)

**Ad. Kopp,** Ueber das *Nitrosodiäthylanilin*, $C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2$. Dasselbe wurde nach der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Methode unter Anwendung von Diäthylanilin erhalten. Es krystallisirt aus Aether in grossen, grünen Prismen, die bei 84° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen; es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich und gleicht in seinem Verhalten ganz der Methylverbindung. Die Salze sind gelb und leichter in Wasser oder in Alkohol löslich als die Methylbase. Man gewann das schwefelsaure und pikrinsaure Salz sowie die Platinchloridverbindung. Die Base giebt mit Anilin etc. ebenfalls die von Schraube entdeckten Doppelverbindungen.

Das Nitrosodiäthylanilin ist wichtig als Quelle für reines Diäthylamin. Man kocht das schwefels. Salz mit sehr verdünnter Natronlauge, fängt alles Uebergehende in Salzsäure auf, dampft zur Trockne, erwärmt mit festem Kali und sehr wenig Wasser und leitet das frei werdende Diäthylamin durch ein mit Baumwolle gefülltes Rohr, um Spuren von Anilin u. s. w. zurückzuhalten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 621.)

**Edm. ter Meer,** Ueber das *Nitrosophenol*. Die für die Darstellung dieses Körpers von Baeyer und Caro (C.-Bl. 1874. 435) angegebene Vorschrift hat sich auch bei Versuchen im Grossen vollständig bewährt. Das reine Nitrosophenol löst sich in heissem Wasser leichter als in kaltem und zwar mit hellgrüner Farbe, beim raschen Erkalten einer heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in fast farblosen, kleinen Nadeln, bei langsamem in dendritisch verwachsenen Blättern von bräunlichgrüner Farbe aus. Kocht man die Lösung einige Zeit, so färbt sie sich braun und giebt dann braune Krystalle, wie die von den Entdeckern beschriebenen. Die reine Substanz lässt sich unverändert aufbewahren, im unreinen Zustand zersetzt sie sich aber schnell, indem sie erst braun und dann schwarz wird. In Aether, den Alkoholen und in Aceton ist sie leicht mit rein grüner Farbe löslich, in Eisessig schwerer, noch schwerer in den Kohlenwasserstoffen. Wässrige Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden nehmen das Nitrosophenol sehr leicht mit schön rothbrauner Farbe auf; durch Säuren wird es hieraus unverändert als amorpher, fast weisser Niederschlag gefällt. Vf. beschreibt das Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Barium- und Silbersalz des Nitrosophenols. Versuche, einen Aether desselben darzustellen, blieben ohne Erfolg. — Sehr merkwürdig ist das Verhalten von alkoholischer Salzsäure gegen Nitrosophenol, es bildet sich dabei eine in langen Nadeln krystallisirende, unversetzt flüchtige, chlorhaltige Base, welche noch in Untersuchung ist. Ueberhaupt ist das Nitrosophenol im höchsten Grade reactionsfähig. Ferner führt Vf. an, dass es gelungen ist, den Zusammenhang der Lex'schen Reaction mit dem Nitrosophenol aufzufinden. Lex fügt zu einer wässrigen Phenollösung ein Nitrit und dann eine Säure hinzu, versetzt dann mit Natronlauge und einem reducirenden Körper, z. B. Zinkstaub, worauf erst Entfärbung und dann bei Luftzutritt Blaufärbung eintritt. Diese Erscheinung rührt nicht von dem nach Lex's Verfahren nothwendiger Weise gebildeten Nitrosophenol allein her, dies giebt nämlich unter den angegebenen Umständen nur eine braune Farbe, fügt man aber von vornherein einen Ueberschuss von Phenol hinzu, so erscheint die blaue Farbe mit Leichtigkeit. (Ber. Chem. Ges. **8**. 622.)

**F. Fuchs,** Ueber das *Nitrosonaphtol*. Dasselbe wird folgendermassen dargestellt. Eine Lösung von 60 Grm. Naphtol in verdünnter, 40 Grm. KOH enthaltender Kalilauge wird mit ca. 18 Lit. Wasser verdünnt, der Flüssigkeit nach dem Abkühlen auf 10—5° eine Lösung von 70 Grm. $KNO_2$ zugefügt und hierauf unter Umrühren mit 85 Grm. $SO_4H_2$ in 1 Lit. Wasser versetzt. Die Flüssigkeit nimmt eine gelbbraune Farbe an und in kurzer Zeit setzt sich ein gleichgefärbter, flockiger Niederschlag ab, den man nach 24 Stunden abfiltrirt, mit kaltem Wasser auswäscht und aus Wasser umkrystallisirt. Hierbei bleibt in geringer Menge ein schwarzes, harziges Product zurück, wovon man den Körper durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollständig reinigen muss. Hierauf wurde noch aus Benzol umkrystallisirt, wobei sich durch die theilweise leichtere und schwerere Löslichkeit des Productes herausstellte, dass dasselbe aus zwei und zwar isomeren Körpern besteht. Durch Benzol lassen sich beide vollständig von einander trennen: Gelbes und weisses Nitrosonaphtol; beide $C_{10}H_6(NO)(HO)$. Von dem gelbem Nitrosonaphtol wurden das Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Barium-, Silber- und Bleisalz dargestellt. — Durch Oxydation des Nitrosonaphtols mit Salpetersäure erhielt man *Dinitronaphtol*, und zwar aus der gelben und weissen Modification denselben Körper, dessen Schmelzp. bei 137—138° liegt. Durch Oxydation mit Ferridcyankalium wurde aus gelbem Nitrosonaphtol ein Nitronaphtol $C_{10}H_6(NO_2)OH$ vom Schmelzp. 127° erhalten. Die Oxydation der weissen Modification gelang weit schwieriger. Man erhielt dabei ein bei 164° schmelzendes Nitronaphtol, welches ohne Zweifel mit dem bekannten Nitronaphtol identisch ist, das nach Andreoni und Biedermann bei dieser Temperatur schmilzt. Endlich stellte Vf. noch den Nitrosonaphtolmethyläther, $C_{10}H_6(NO)OCH_3$, und den Nitrosonaphtoläthyläther, $C_{10}H_6(NO)OC_2H_5$, dar. (Ber. Chem. Ges. **8**. 625.)

**A. Fitz,** Ueber *Dinitrosoresorcin*, $C_6H_2(NO)_2(OH)_2+2H_2O$. Dasselbe wurde durch Be-

handlung einer mit Essigsäure versetzten Resorcinlösung mit salpetrigs. Kali erhalten. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Aceton, leichter löslich in heissem; aus heissem Alkohol fällt es amorph aus. In Aether und Benzol ist es ganz unlöslich. Es verhält sich wie eine ziemlich starke Säure, treibt die Kohlensäure und theilweise auch die Essigsäure aus deren Salzen aus. Die Salze des Dinitrosoresorcins sind amorph mit Ausnahme des sauren Kali-, Natron-, Ammoniak- und Kalksalzes. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure, selbst mit ganz verdünnter erhält man *Trinitroresorcin*. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht *Diamidoresorcin*. (Ber. Chem. Ges. 8. 631.)

**C. Liebermann**, Notiz über *Nitronaphtol*. In Bezug auf die obige Mittheilung von Fuchs, dass durch Oxydation der beiden isomeren Nitrosonaphtole mit Salpetersäure dasselbe Dinitronaphtol entstehe, theilt Vf. eine bestätigende Beobachtung mit, welche er vor einiger Zeit in Fortsetzung der Versuche über die $\alpha$- und $\beta$-Naphtalinderivate mit dem von Dittler und ihm aufgefundenen, bei 128° schmelzenden Nitronaphtol gemacht hat. Dasselbe geht nämlich beim Behandeln mit Salpetersäure ebenfalls in das Dinitronaphtol von 138° Schmelzpunkte über, gerade wie sein bei 164° schmelzendes Isomeres. Das von Fuchs aus gelbem Nitrosonaphtol erhaltene bei 127° schmelzende Nitronaphtol ist offenbar mit dem von dem Vf. erhaltenen (128°) identisch, dessen Existenz Fuchs unbekannt geblieben zu sein scheint. Demnach entsprechen die beiden von Fuchs entdeckten Nitrosonaphtole zwei bereits bekannten Nitronaphtolen und es gehören zusammen:

| | |
|---|---|
| $\alpha$-Nitroso-$\alpha$-Naphtol (weiss) Schmelzp. 175 bis 185° | $\beta$-Nitroso-$\alpha$-Naphthol (gelb) Schmelzp. 145 bis 150° |
| $\alpha$-Nitro-$\alpha$-Naphtol Schmelzp. 164° Naphtochinon | $\beta$-Nitro-$\alpha$-Naphtol Schmelzp. 128°. |

(Ber. Chem. Ges. 8. 689).

**Ad. Weber**, Ueber *Derivate des Dimethylanilins*. Die obige Mittheilung von Schraub veranlasst den Vf. zu einer vorläufigen Notiz über eine noch nicht zum Abschluss gelangte Arbeit. Löst man Dimethylanilin in der 12—15fachen Menge Eisessig und trägt rauchende Salpetersäure ein, so erhält man *Mononitrodimethylanilin*, $C_6H_4NO_2N(CH_3)_2$: gelbe, nadelförmige Krystalle, in Alkohol, Benzol und Aether sehr leicht, in heissem Wasser sehr wenig löslich. Schmelzp. 162—163°; wird durch Zinn und Salzsäure in Amidodimethylanilin umgewandelt. — Trägt man in eine Lösung von Dimethylanilin in Eisessig Brom ein, bis die Flüssigkeit braunroth gefärbt erscheint, so wird nach Verdünnung mit Wasser durch Natronlauge *Monobromdimethylanilin*, $C_6H_4BrN(CH_3)_2$, erhalten: silberweise glänzende Blätter, bei 55° schmelzend; besitzt basische Eigenschaften und giebt mit Salzsäure und Platinchlorid ein krystallisirbares Doppelsalz. (Ber. Chem. Ges. 8. 714.)

**Flückiger**, Ueber die *Chemie des Elemiharzes*. (Pharm. C.-Bl. 16. 177.)

**H. Ost**, Ueber das Verhalten der *Chlorsalylsäure, Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gegen schmelzende Alkalien*. Die Chlorsalylsäure, deren Darstellung Vf. zunächst beschreibt, giebt beim Schmelzen mit Kali als Hauptproduct Oxybenzoësäure, daneben geringere Mengen von Salicylsäure, und zwar bei ruhigem Schmelzen von letzterer etwa ebensoviel als von ersterer, bei stürmischer Einwirkung des Kalis dagegen verhältnissmässig weniger Salicylsäure. Bei Anwendung von Natron statt Kali geht die Reaction immer viel ruhiger von Statten und es bilden sich annähernd gleiche Mengen von beiden Säuren. Niemals konnte die dritte Isomere, die Paraoxybenzoësäure, nachgewiesen werden. Ueber das Verhalten der Salicylsäure gegen schmelzendes Kali ist bereits früher (C.-Bl. 1875, 163) berichtet. (J. prakt. Chem. [N.F.] 11. 385.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Jos. Böhm**, Ueber die *Respiration von Wasserpflanzen* und über *eine mit Wasserstoffabsorption verbundene Gährung*. Im Anschluss an die vom Vf in seiner Abhandlung „über die Respiration von Landpflanzen" (C.-Bl. 1874.) beschriebene Thatsache, dass Landpflanzen in einem sauerstofffreien Medium nicht sofort absterben, sondern sich die zu ihrem weiteren Leben nöthigen Kräfte durch innere Athmung (innere Verbrennung), d. i. durch Spaltung von Zucker in Kohlensäure und Alkohol erzeugen, machte derselbe weitere Untersuchungen über das analoge Verhalten von Wasserpflanzen unter gleichen Bedingungen und kam dabei zu folgenden Resultaten: 1. Bei der Respiration von Wasserpflanzen in atmosphärischer Luft wird viel weniger Sauerstoff verbraucht, als unter sonst gleichen Verhältnissen von Landpflanzen. 2. In gleicher Weise bilden Wasserpflanzen in einer sauerstofffreien aber sonst indifferenten Atmosphäre Kohlensäure, aber viel weniger als unter sonst gleichen Umständen die Landpflanzen. Es verhalten sich also bezüglich der Intensität der Respiration die Wasserpflanzen zu den Landpflanzen in ähnlicher Weise wie die Kiemenathmer zu den warmblütigen Thieren.

Bei den Versuchen über die innere Athmung von Wasserpflanzen wurde als indifferentes Medium Wasserstoff verwendet. Hierbei zeigte sich bei etwas längerer Versuchsdauer

zwischen der Menge der gebildeten Kohlensäure und der erfolgten Volumvergrösserung ein Verhältniss, welches sich nur durch die Annahme erklären liess, dass während der Versuchsdauer ein Theil des verwendeten Wasserstoffgases verschwand. Eine eingehende Untersuchung über die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung führte zu folgenden Resultaten: 1. Todte Wasserpflanzen haben die Eigenschaft Wasserstoff zu absorbiren. 2. Diese Wasserstoffabsorption unterbleibt, wenn die Versuchspflanzen in mit Quecksilber abgesperrten Gefässen auf ca. 60 bis 80° C. erwärmt wurden. Werden die Versuchsobjecte dann an die Luft gebracht, so absorbiren sie bei fortgesetztem Versuche wieder Wasserstoff. Die Absorption von Wasserstoff durch todte Wasserpflanzen ist demnach nach dem heutigen Stande der Wissenschaft als eine Gährung aufzufassen; die in Wasserstoffgährung begriffenen Pflanzen reagiren alkalisch. 3. Manche Wasserpflanzen, z. B. Pontinalis und Ranunculus aquatilis, erleiden, wenn sie gekocht und noch heiss in Wasserstoffgas gebracht werden, unter andauernder Entwicklung von Wasserstoff die Buttersäuregährung. Bringt man in die Gährungsgefässe jedoch ein Stückchen Kali, so erfolgt Wasserstoffabsorption. — Wurden dieselben Pflanzen bei früheren Versuchen in analoger Weise unter Wasser behandelt, so entbanden sie zuerst Kohlensäure und Wasserstoff, dann Kohlensäure und Sumpfgas. 4. Ein Gramm luftrockener Oedogoniumfäden absorbirt, kalt aufgeweicht, mehr als 40 CC. Wasserstoff. 5. Wurden durch Trocknen getödtete Wasserpflanzen (Spirogyra) in feuchtem Zustande in reinen Sauerstoff gebracht, so wurde beiläufig der fünfte Theil des zur Bildung von Kohlensäure verwendeten Gases absorbirt. 6. In einem Gemische von Sauerstoff und Wasserstoff unterbleibt die Absorption von Wasserstoff so lange, bis aller Sauerstoff theils absorbirt, theils zur Bildung von Kohlensäure verwendet ist. 7. Bei Landpflanzen wurde eine Absorption von Wasserstoff bisher nicht beobachtet. Dieses Absorptionsvermögen scheint nur jenen Pflanzen zuzukommen, welche die Sumpfgasgährung erleiden können. (Wien. Anz. 1875. 114.)

**E. Reichardt,** *Arsenhaltige rothe Tapetenfarbe.* Die sogen. rothen Lackfarben (rothe Pflanzenfarbstoffe auf Kreide, Thonerde u. s. w. fixirt und allgemein unter der Bezeichnung *Wiener Lack* im Handel vorkommend) erhalten neuerlich durch Zusatz von Arsen einen lebhafteren, feurigeren Ton und dies ist der Grund ihrer Verwendung. Eine solche, sogar als arsenfrei bezeichnete Waare gelangte zur Untersuchung und ergab bei 2 Prüfungen einen Gehalt von 1,96 und 2,49 p. c. arseniger Säure. Sämmtliches Arsen war als arsenige Säure vorhanden. Die genannte Farbe wird häufig im Tapetendruck benutzt. (Arch. Pharm. [3] **6.** 533.)

**Jul. Jobst,** Ueber die *Chininsalze der Salicylsäure und der Carbolsäure.* Salicylsaures Chinin, erhalten durch Versetzen einer Lösung von salzs. Chinin mit salicyls. Ammoniak, bildet einen käsigen Niederschlag, der sich in Alkohol löst und aus dieser Lösung in schön gebildeten Prismen krystallinisch wieder abscheidet. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn eine alkoholische Lösung von Chinin mit einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure bis zur vollständigen Sättigung versetzt und der Alkohol langsam verdunstet wird. Das Salz ist wasserfrei und hat nach des Vf's. Analysen die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_6O_3$. Löslichkeit: in Wasser 1:225, in 90 p. c. Alkohol 1:20, in Aether 1:120. — Auch das carbolsaure Chinin hat Vf. in krystallinischer Form gewonnen und zwar sowohl aus alkoholischer als auch aus wässriger Lösung. Die Krystalle sind nadelförmig, wasserfrei und haben die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_6H_6O$. Löslichkeit: in Wasser 1:400, in 90 p. c. Alkohol 1:80, in Aether wenig. (N. Rep. Pharm. **24.** 193.)

**J. Christophsohn,** Ueber das *Senegin.* (Arch. Pharm. [3] **6.** 503.)

**J. M. Maisch,** Ueber die *Balsame des Liquidambar Styraciflua* und des *L. orientale.* (Arch. Pharm. [3] **6.** 545.)

## 7. Analytische Chemie.

**C. H. Wolff,** *Schmelzpunktsbestimmungen einiger organischen Körper.* Mit dem oben auf S. 433 beschriebenen Apparat hat Vf. für folgende Substanzen die Schmelzpunkte bestimmt: Ceresin 71,35°, gelbes Wachs 64,0, weisses Wachs 62,8, gelbes Wachs in Scheiben (wahrscheinlich mit Japanwachs vermischt) 60,1, Stearin 51,45, Paraffin 49,5, Wallrath 5,2, Hammeltalg 45,6, Japanwachs 41,3, Cacaobutter 31,8° C. (Arch. Pharm. [3] **6.** 536.)

**E. Hoffmann,** Die *Salpetersäurebestimmung in Wässern.* Qualitativ untersucht Vf. die Wässer auf Salpetersäure mit Indigolösung, indem er in ein Reagensglas 5 CC. reiner conc. Schwefelsäure bringt, dieselbe durch etwas Indigolösung schwach blau färbt, hierauf 1—4 CC. des zu untersuchenden Wassers darüber schichtet und umschüttelt, worauf bei Gegenwart von nur 3—4 Mgrm. Salpetersäure im Liter sofortiges Verschwinden der blauen Farbe eintritt. Salpetrige Säure, die ebenfalls Indigo zerstört, tritt nach des Vf's. Beobachtungen „gewöhnlich in zu minimalen Mengen auf, um bei der Prüfung auf Salpetersäure von Einfluss zu sein." Bei der quantitativen Prüfung muss die Frage berücksichtigt werden, ob eine genaue, wenn auch zeitraubende Bestimmung erwünscht ist, oder ob eine annähernde in kürzester Zeit auszuführende Methode genügt. In letzterem Falle ist unbe-

dingt zu einer maassanalytischen Bestimmung durch Indigolösung zu greifen, in ersterem giebt die Methode beruhend auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür zu Stickoxyd dann noch ein sicheres Resultat, wenn selbst ein grösserer Gehalt an organischen Substanzen in dem Wasser vorhanden ist. Ueber beide Methoden spricht sich Vf. ausführlich aus und giebt eine grosse Menge von analytischen Belegen. (Arch. Pharm. [3] **6**. 513.)

**A. Hilger**, *Prüfung des chlorsauren Kalis.* Vf. hat wiederholt Gelegenheit gehabt, chlors. Kali zu benutzen, welches bleihaltig war. Welche Nachtheile daraus erwachsen können, bedarf wohl kaum der Erwähnung, wenn man der Verwendung dieses Salzes bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen gedenkt. Ein Bleigehalt documentirt sich ausserordentlich leicht in wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff an dem entstehenden Niederschlag von Schwefelblei, der noch leicht weiter geprüft werden kann; auch ist neutrales chroms. Kali vortrefflich geeignet, in wässriger Lösung des Salzes das Blei an dem entstehenden gelben Niederschlage von Bleichromat zu erkennen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich der Bleigehalt beseitigen. (Arch. Pharm. [3] **6**. 391.)

**A. Hilger**, *Nachweis des Albumins im Harn.* (Arch. Pharm. [3] **6**. 388.)

**H. Hager**, Zur *Prüfung der Marantastärke.* Vf. widerspricht der Bemerkung von Calmberg (C.-Bl. 1875. 328), nach welcher die in der Pharm. Germ. angegebene Prüfungsweise der Marantastärke auf einem Irrthume beruhen soll. Er hat gefunden, dass solche Stärke selbst nach stundenlangem Stehen bei 15—17° C. keine Gallerte und nicht einmal eine schleimige Flüssigkeit giebt. Auch Berg hat diese Prüfung vielmals wiederholt, ohne auf eine Marantastärke zu treffen, welche sich anders verhalten hätte. Es wäre erwünscht, dass auch von anderer Seite der Gegenstand experimentirt und einer Kritik unterzogen würde. (Pharm. C.-Bl. **16**. 174.)

---

## Ueber eine Modification der herrschenden Gastheorie,

von

C. Puschl.

Wenn eine Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefässe unter einem als überall gleich anzusehenden Drucke steht, den wir durch die entsprechende Höhe $h$ einer Säule derselben Flüssigkeit messen können, so fliegen durch eine irgendwo gemachte Oeffnung die an sie stossenden Flüssigkeitstheilchen mit der Geschwindigkeit

$$U = \sqrt{2gh} \qquad 1)$$

heraus, wenn $g$ die Beschleunigung der Schwerkraft ist.

Bedeutet $p$ den in der Flüssigkeit herrschenden Druck auf 1 Quadratmtr. in Kilogrammen und $v$ das Volumen von 1 Kilogrm. derselben, so ist die Druckhöhe $h = pv$ Meter und wir haben daher auch

$$U = \sqrt{2gpv} \qquad 2)$$

Grenzt also eine Flüssigkeit, während sie sonst unter einem gewissen Drucke steht, irgendwo an einen Raum, in welchem eine vollkommen freie Bewegung gestattet ist, so treten die benachbarten Theilchen in denselben mit einer Geschwindigkeit ein, die ihrer Grösse nach derjenigen gleich ist, welche sie bei freiem Falle durch die entsprechende Druckhöhe erlangen würden. In freie Räume, welche innerhalb einer Flüssigkeit momentan vorhanden wären, müssten die angrenzenden Theilchen gleichfalls mit solchen Geschwindigkeiten hineinstürzen. Auf die Grösse dieser Räume käme es dabei nicht an, wenn nur die Bewegung in denselben vollkommen frei wäre. Einen Raum nun, in welchem seine Bewegung vollkommen frei ist, giebt es für jedes Flüssigkeitstheilchen; es ist dessen Gleichgewichtsort, d. h. jener Raum, für welchen die auf ein solches allseitig einwirkenden Kräfte sich aufheben. Insofern also in einer Flüssigkeit zwischen ihren Theilchen eine durchschnittlich überall gleiche Spannung herrscht, müssen dieselben sich durch ihre Gleichgewichtsorte mit Geschwindigkeiten bewegen, als wenn sie von der entsprechenden

Druckköhe frei herabgefallen wären. Es sei $m$ die Masse eines Flüssigkeitstheilchens und, alle als gleich angenommen, $n$ deren Zahl in der Gewichtseinheit, also $nmg = 1$, so ist die zur Erzeugung jenes Bewegungszustandes nöthige Arbeitskraft

$$\frac{nmU^2}{2} = \frac{U^2}{2g} = pv,$$

deren thermisches Aequivalent $= \frac{pv}{A}$ ist, wenn $A$ das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit bedeutet.

Indem bei diesem Bewegungszustande in der Flüssigkeit durchschnittlich überall der Druck $p$ herrscht, muss jedes Theilchen derselben diesen allseitigen äusseren Druck durch einen allseitigen inneren Gegendruck compensiren. Bezeichnen wir nun die Wärmemenge, welche 1 Kilogrm. der Flüssigkeit vermöge des Zustandes besitzt, dem zufolge in jedem Theilchen derselben eine gewisse, dem allseitigen Drucke $p$ das Gleichgewicht haltende innere Spannung resultirt, mit $w_1$, so ist das ganze, in der gedachten Flüssigkeit vorhandene Wärmeäquivalent

$$w = w_1 + \frac{pv}{A}. \qquad 3)$$

In den schwer zusammendrückbaren Flüssigkeiten beträgt das Wärmeäquivalent $\frac{pv}{A}$ unter den gewöhnlichen Umständen nur einen sehr kleinen Theil ihrer Gesammtwärme, z. B. für Wasser bei 0° C. unter dem atmosphärischen Drucke noch nicht $^1/_{10000}$ derselben, und da hier über die Grösse und den Sinn der Veränderung, welche die Wärmemenge $w_1$ durch Zusammendrückung erfahren mag, ohnehin nichts bekannt ist, so lässt sich für diese Körper vor der Hand aus der obigen Gleichung kein erheblicher Gewinn ziehen.

Wenden wir nun unsere Gleichung 3) auf ein vollkommenes Gas an. Wir wollen dabei die Vorstellung zu Grunde legen, dass in diesem Falle die allseitige Spannung eines ausdehnsam flüssigen Volumelementes dadurch erzeugt werde, dass die ein solches Volumelement ausmachenden Atome darin nach allen Seiten frei umherfliegen, wobei dasselbe als Ganzes noch eine eigene Bewegung besitzen kann. Es sei $\mu$ die Masse eines jeden dieser Atome und $\nu$ deren Zahl in einem gasförmigen Raumelemente $= r$ mit der Masse $m$, ferner $u^2$ das durchschnittliche Quadrat der Geschwindigkeit jener Atome innerhalb des Raumelementes $r$, so ist nach der bekannten Deduction

$$pr = \frac{\mu\nu u^2}{3} = \frac{mu^2}{3}$$

und somit für das Gasvolumen $v$, wenn man sich dieses aus $n$ solchen Raumelementen bestehend denkt:

$$pv = \frac{nmu^2}{3} = \frac{2}{3} \cdot \frac{nmu^2}{2}.$$

Die lebendige Kraft $\frac{nmu^2}{2}$ ist hierbei die zur Erzeugung des Druckes $p$ im Vol. nöthige Arbeitskraft, sie repräsentirt also die in der Gleichung 3) mit $w_1$ bezeichnete Wärmemenge, vorausgesetzt, dass die Atome des gedachten Gases in sich selbst keine Wärme besitzen, d. h. dass sie thermisch einfache Atome seien. Wir haben demnach für ein aus solchen Atomen bestehendes Gas zu setzen

$$Aw_1 = \frac{nmu^2}{2}$$

und hieraus folgt

$$pv = \frac{2}{3} Aw_1. \qquad 4)$$

Setzen wir den hieraus sich ergebenden Werth von

$$w_1 = \frac{3pv}{2A}$$

in die Gleichung 3) ein, so wird

$$w = \frac{3pv}{2A} + \frac{pv}{A} = \frac{5pv}{2A}$$

und somit

$$pv = \frac{2}{5} Aw \qquad 5)$$

d. h. die zur Erzeugung des Druckes in einem thermisch einfachen, vollkommenen Gase nöthige Wärmemenge macht zwei Fünftel seiner Gesammtwärme aus.

Andererseits ist bekanntlich, wenn $k$ das Verhältniss der specifischen Wärme eines vollkommenen Gases bei constantem Drucke zu jener bei constantem Volumen bedeutet:

$$pv = (k-1) Aw; \qquad 6)$$

hält man diese Relation mit unserer Gleichung 5) zusammen, so folgt für ein thermisch einfaches vollkommenes Gas

$$k - 1 = \frac{2}{5}$$

und daher

$$k = \frac{7}{5} = 1{,}4.$$

Dieser oder ein ihm sehr nahe kommender Werth des Verhältnisses der spec. Wärme bei constantem Drucke zu jener bei constantem Volumen kommt in einigen Gasen, und zwar in denjenigen, welche man für thermisch einfach zu halten den meisten Grund hat, wirklich vor, und Vf. glaubt, dass, wenn die Urheber der hier benutzten Vorstellung von der Entstehung des Gasdruckes sogleich zu dem hier erhaltenen Resultate gekommen wären, dieses sicher für den glänzendsten Beweis der Richtigkeit jener Vorstellung gegolten hätte. Nach obiger Modification der ursprünglichen Theorie ist $\frac{5pv}{2A}$ das Minimum der in einem vollkommenen Gase überhaupt möglichen Gesammtwärme, wogegen nach der unmodificirten Theorie das Minimum der möglichen Gesammtwärme $= \frac{3pv}{2A}$ wäre, entsprechend einem Werthe von $k = \frac{5}{3} = 1{,}667$; aber bisher ist in keinem Gase ein auch nur annähernd so grosser Werth von $k$ gefunden worden, und daher sahen sich Clausius und andere ihm beistimmende Physiker genöthigt anzunehmen, dass selbst schon die am einfachsten constituirten Gase eine (auf die Grösse des Druckes nicht influirende) innere Atomwärme besitzen, von welcher man allerdings nicht weiter angeben konnte, warum sie gerade den zur Aufrechterhaltung der Theorie ihr beizulegenden Werth haben sollte.

Wie diejenigen anderer Physiker, haben auch die neueren darauf abzielenden Bemühungen BOLTZMANN's zu keinem befriedigenden Resultate geführt.

Nach dem Gesagten wird man, bei Festhaltung an der bisherigen Hypothese vom Entstehen des Gasdruckes, sich vorstellen müssen, dass die Atome eines Gases, indem sie innerhalb ihrer Spielräume nach allen Seiten frei hinfliegen und durch ihre Stösse einen allseitigen Druck erzeugen, zunächst die schon als ausdehnsam flüssig zu betrachtenden Volumelemente desselben constituiren, welche selbst infolge sehr starker localer Druckdifferenzen sehr rasche gegenseitige Bewegungen haben, auf solche Weise Erschütterungswellen (Verdichtungen und Verdünnungen) bildend, deren Dimensionen immer noch von unmessbarer Kleinheit sind. Vermöge jener Druckdifferenzen bestehen zwischen benachbarten Volumelementen bewegende Kräfte, welche unter sonst gleichen Umständen der absoluten Temperatur des Gases proportional sind, und es scheinen dem Vf. diese Kräfte von wesentlicher Bedeutung für die Vorgänge der Diffusion, Wärmeleitung und inneren Reibung der Gase sein zu müssen, welche Vorgänge ohnehin, was ihre Abhängigkeit von der Temperatur betrifft, keineswegs der ursprünglichen Theorie entsprechen u. denen dieselbe in solcher Hinsicht erst durch später eingefügte Hülfshypothesen anzupassen versucht wurde.

Von den erwähnten Erschütterungswellen, als den Schallwellen ähnlich, wird man ohne Schwierigkeit zugeben, dass sie, obwohl ihnen locale Temperatur- und Druckdifferenzen entsprechen, doch auf die Temperatur und den Druck des Gases im Ganzen genommen keinen Einfluss ausüben. Dies führt dann zu dem wichtigen Schlusse, dass die Temperatur eines Gases (und wohl eines Körpers überhaupt) unabhängig ist von der den localen Druckdifferenzen entsprechenden Arbeitskraft und nur von der die allseitige Spannung seiner Volumelemente bedingenden, in der Gleichung 3) mit $w_1$ bezeichneten Wärme abhängt. Setzen wir für den Zustand eines vollkommenen Gases

$$w_1 = ct,$$

wobei $t$ die absolute Temperatur und nach obiger Hypothese der Factor $c$ ersichtlich eine constante Grösse ist, so ergiebt sich aus 3) die Gleichung

$$w = ct + \frac{pv}{A}, \qquad 7)$$

worin also $ct$ die Temperaturwärme des Gases und das in wellenartigen Bewegungen bestehende Wärmeäquivalent $\frac{pv}{A}$ eine darin zwar immer vorhandene, aber auf dessen Temperatur nicht influirende Arbeitskraft vorstellt.

Es dürfte nun von Interesse sein, die spec. Temperatur $c$ für die permanent gasförmigen Grundstoffe aus den bezüglichen Versuchsresultaten numerisch zu bestimmen; denn diese spec. Wärme ist anscheinend diejenige, welche man zur Entscheidung der Frage, inwiefern solche Gase dem Gesetze von DULONG u. PETIT genügen, mit der experimentellen spec. Wärme der festen oder flüssigen Grundstoffe vergleichen muss. Für diesen Zweck erhalten wir zunächst aus der vorstehenden Gleichung mit Rücksicht auf die Relation 6):

$$\frac{ct}{w} = 1 - \frac{pv}{Aw} = 2 - k$$

und weil $\frac{ct}{w}$ zugleich das Verhältniss der spec. Wärme $c$ zu derjenigen bei constantem Volumen, nämlich, wenn wir letztere mit $s_1$ bezeichnen,

$$\frac{ct}{w} = \frac{c}{s_1}$$

ist, so folgt:

$$c = (2-k)s_1; \qquad 8)$$

ferner ist, wenn wir die experimentelle spec. Wärme (bei constantem Drucke) $s$ nennen, nach dem obigen $\frac{s}{s_1} = k$, und wir haben somit:

$$c = \frac{(2-k)s}{k} \qquad 9)$$

Für die gasförmigen Grundstoffe Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff fanden wir $k = 1{,}4$; es ist somit für diese Gase

$$c = \frac{3}{7}s. \qquad 9a)$$

Nach Regnault ist nun z. B. für Sauerstoff die spec. Wärme bei constantem Drucke $s = 0{,}2175$, woraus folgt:

$$c = 0{,}0932;$$

multiplicirt man diese Zahl mit dem gewöhnlich angenommenen Aequivalentgewichte des Sauerstoffes (= 16), so kommt als Product die für das erwähnte Gesetz viel zu kleine Zahl 1,4912. Da man es in solchen Fällen mit Vielfachen zu versuchen pflegt, so thun wir dieses auch hier, und es zeigt sich, dass das Vierfache (= 64) des früher genommenen Aequivalentgewichtes mit dem obigen Werthe von $c$ multiplicirt, das Product

5,9648

giebt (oder 37,28 nach den älteren Aequivalentzahlen, also hier die des Sauerstoffes = 400 gesetzt). Man darf dieses wohl als eine vollkommene Uebereinstimmung mit dem Gesetze von Dulong und Petit bezeichnen. Für den Stickstoff folgt aus dem von Regnault gefundenen Werthe von $s = 0{,}2438$ die spec. Temperaturwärme $c = 0{,}1045$; das Product dieser Zahl mit dem Vierfachen (= 56) des gewöhnlich angenommenen Aequivalentgewichtes jenes Gases ist

5,8520

und das fast gleiche Product 5,8440 erhält man mit der aus dem Regnault'schen Versuchswerthe $s = 3{,}4090$ berechneten spec. Temperaturwärme $c = 1{,}4610$ des Wasserstoffes, wenn man sein Aequivalentgewicht = 4 setzt. Von den drei einfachen Producten ist das Mittel $P = 1{,}4717$, und das Mittel aus den vierfachen Producten $4P = 5{,}8868$.

Dieses befriedigende Resultat* scheint zu beweisen, dass die erwähnten Grundstoffe in ihrem freien gasförmigen Zustande ein vier Mal grösseres Aequivalentgewicht besitzen, als man ihnen nach ihren flüssigen oder festen Verbindungen gewöhnlich zuschreibt, und dass die spec. Wärme $c$ in der That diejenige ist, mit welcher sie dem Gesetze von Dulong und Petit entsprechen. Wir wollen dieselbe deswegen die wahre spec. Wärme der Gase nennen.

Zur Probe dessen wollen wir aus den wahren spec. Wärmen der Elemente des Wasserdampfes die wahre spec. Wärme dieser chemischen Verbindung berechnen.

---

*Dass die bezüglichen Producte bei den festen Grundstoffen durchschnittlich etwas grösser sind, ist insofern ganz entsprechend, als dabei die ohne Zweifel etwas zu grosse experimentelle specifische Wärme benutzt ist. Aus dem Anschlusse der permanent gasförmigen Grundstoffe an das Dulong-Petit'sche Gesetz folgt nach einer vom Vf. aufgestellten Hypothese, dass dieselben für den weitaus grössten Theil der bei gewöhnlicher Temperatur vorkommenden Wärmestrahlung vollkommen opak sein müssen. Für Versuche über thermische Transparenz der Körper, namentlich solcher, welche etwa, wie der Kohlenstoff, die längsten Wärmewellen leicht durchlassen, ist diese Bemerkung von Wichtigkeit.

Da dieselbe auf 8 Gewichtsthle. Sauerstoff 1 Gewichtsthl. Wasserstoff enthält, so folgt zunächst für das entsprechende Knallgasgemenge

$$c = \frac{8 \times 0{,}0932 + 1 \times 1{,}4610}{9} = 0{,}2452;$$

das Vierfache dieser Zahl = 0,9808 giebt fast genau die spec. Wärme des Wassers. Es scheint also, dass die Elemente des Wasserdampfes ohne Veränderung ihrer wahren spec. Wärmen in diese Verbindung eingehen und dass das Aequivalentgewicht des Wasserdampfes das Vierfache von dem des Wassers ist. Da die spec. Wärme des Eises nahe = $^1/_2$ ist, so darf man nach den so eben erhaltenen Zahlenwerthen bereits vermuthen, dass die Aequivalentgewichte der Gase die einfachsten ganzen Multipla der für die entsprechenden flüssigen oder festen Körper gewöhnlich angenommen sind.

Während nach der ursprünglichen Theorie alle Gase eine gewisse (zu ihrer Volumspannung nichts beitragende) innere Atomwärme besitzen müssten, ist nach dieser modificirten Theorie eine solche nur für jene Gase anzunehmen, in welchen, obwohl sie dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folgen, doch der Werth von $k$ bedeutend kleiner als 1,4 ist. Gase von dieser Beschaffenheit mögen thermisch zusammengesetzt heissen. In denselben enthält also die Temperaturwärme $ct$ neben der die Volumspannung erzeugenden Wärme = $\frac{3pv}{2A}$ noch einen für die Spannung unwirksam gemachten Theil, den wir mit $c_0 t$ bezeichnen wollen, oder es ist

$$ct = \frac{3pv}{2A} + c_0 t. \qquad 10)$$

Denken wir uns ein thermisch zusammengesetztes Gas aus zwei oder mehreren einfachen Gasen entstanden, und bezeichnen wir die wahre spec. Wärme des entsprechenden Gemenges der letzteren mit $C$ und dessen Volumen bei denselben Umständen mit $V$, so ist

$$Ct = \frac{3pV}{2A}$$

und somit

$$\frac{c - c_0}{C} = \frac{v}{V}; \qquad 11)$$

wonach also die bei dem Uebergange eines Gemenges thermisch einfacher Gase in ein thermisch zusammengesetztes Gas vorkommenden stets sehr einfachen Volumreductionen dadurch bedingt scheinen, dass die Temperaturwärme jedes Gases oder Gasgemenges nur nach Verhältnissen ganzer Zahlen wechseln und nur nach solchen Verhältnissen in einen volumspannenden und einen in dieser Hinsicht unwirksamen Theil zerfallen kann. Vf. hält diese Folgerung in theoretischer Hinsicht für besonders beachtenswerth.

Da z. B. nach dem Obigen für den Wasserdampf $c = C$ und zugleich für denselben $\frac{v}{V} = \frac{2}{3}$ ist, so folgt für diesen Dampf aus 11):

$$c_0 = \frac{1}{3} c;$$

d. h. wenn man die Temperaturwärme des Gemenges der drei Gasvolume, welche sich zu Wasserdampf verbinden können, = 3 setzt, so ist auch diejenige des Wasserdampfes bei derselben Temperatur = 3, aber es wirkt hier davon nur ein Theil = 2 volumentsprechend, während ein Theil = 1 zwar als Temperaturwärme vorhanden, aber für die Spannung unwirksam gemacht ist.

Geben wir der Gleichung 10) die Form

$$\frac{(c-c_0)t}{w} = \frac{3pv}{2Aw},$$

so folgt aus derselben nach dem Früheren

$$\frac{c-c_0}{s_1} = \frac{3}{2}(k-1) \qquad 12)$$

und durch Combination dieser Formel mit 8)

$$\frac{c-c_0}{c} = \frac{3(k-1)}{2(2-k)}, \qquad 13)$$

wonach man aus dem Werthe von $\frac{c_0}{c}$ das Verhältniss $k$ der spec. Wärme bei constantem Drucke zu derjenigen bei constantem Volumen berechnen kann. Diese letztere Formel mit 11) verbunden, giebt endlich noch

$$\frac{c}{C} = \frac{v}{V}\frac{2(2-k)}{3(k-1)}. \qquad 14)$$

Für den Wasserdampf ist nach dem Obigen $c_0 = \frac{1}{3}\,c$ und hieraus folgt

$$k = \frac{17}{13} = 1{,}3077,$$

folglich nach 9)

$$c = \frac{9}{17}s. \qquad 9b)$$

Da für diesen Dampf, wie wir vorhin gefunden haben, die wahre specifische Wärme $c = 0{,}2452$ anzunehmen ist, so erhält man mit diesen Daten für dessen specifische Wärme bei constantem Drucke den Werth $s = 0{,}4631$, ein Resultat, welches mit dem von Regnault erhaltenen Beobachtungswerthe (0,4750 nach einer früheren, oder 0,4805 nach der späteren Angabe) so nahe übereinstimmt, als man bei der vermuthlichen Abweichung des Wasserdampfes vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, wodurch der experimentelle Werth von $s$ grösser ausfällt, erwarten kann.

Aehnlich wie die permanent gasförmigen Grundstoffe, und die ihnen desswegen auch als thermisch einfach beizuzählenden, chemisch zusammengesetzten Gase: Kohlenoxyd, Stickstoffoxyd und Chlorwasserstoff, sehr nahe übereinstimmende Werthe von $k$ (theoretisch $= 1{,}4$) haben, so zeigen hinwieder die chemisch zusammengesetzten Gase: Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Ammoniak nebst den darum für thermisch zusammengesetzt zu haltenden Gasen Chlor und Brom einen nahe gleich stark verminderten Werth von $k$, den wir aus dem Verhalten des Wasserdampfes theoretisch $= \frac{17}{13} = 1{,}3077$ gefunden haben. Diesen Werth für das Ammoniakgas angenommen, folgt für dasselbe aus der Gleichung 13) ebenso, wie für den Wasserdampf:

$$c_0 = \frac{1}{3}\,c$$

und, weil für jenes Gas $\frac{v}{V} = \frac{1}{2}$ ist, nach 11)

$$c = \frac{3}{4}\,C;$$

d. h. wenn man die Temperaturwärme des Gemenges der vier Gasvolume, die sich zu Ammoniak verbinden können = 4 setzt, so ist diejenige des Ammoniakgases bei der nämlichen Temperatur nur = 3, wovon dann ein Theil = 2 als volumspannend wirkt, während ein Theil = 1 zwar noch als Temperaturwärme vorhanden, aber für die Spannung unwirksam gemacht ist.

(Schluss folgt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber die Vertheilung des Zuckers und der Mineralbestandtheile in der Runkelrübe**, von CHARLES VIOLETTE. Schneidet man aus einer Runkelrübe senkrecht zur Längsaxe eine dünne Scheibe, so sieht man concentrische Schichten weissen und dunkleren Gewebes, welche bei durchfallendem Lichte sich auch durch den Grad der Durchsichtigkeit unterscheiden. Die weissen undurchsichtigen Lagen enthalten die Gefässschichten, untermischt mit zelligem Gewebe, während die übrige Masse aus zelligem Gewebe besteht. Es ist auf Grund der Untersuchungen von PAYEN die Auffassung verbreitet, dass der Zucker vorzugsweise in dem Gefässgewebe enthalten sei, während das Zellgewebe wenig oder keinen Zucker enthalte. VIOLETTE hat nun eine sich über viele verschiedene Arten von Rüben erstreckende Analyse der verschiedenen Gewebe dieser Pflanze ausgeführt, bei welcher er sowohl den Gehalt an Zucker als den Gehalt an Mineralbestandtheilen bestimmte, und ist zu nachstehenden Resultaten gelangt. Die zelligen und die sogenannten zuckerführenden Gewebe der Runkelrübe enthalten im Gegensatze zu der bisherigen Meinung wenig abweichende Zuckermengen. Der Zucker nimmt deutlich in arithmetischem Verhältnisse längs der Axe der Runkelrübe vom Halse bis zur Spitze der Wurzel zu. Die Gesammtmasse der Mineralbestandtheile erleidet keine regelmässige Aenderung längs der Axe der Rübe, aber die Chlorüre sind, wie bereits PELIGOT gefunden hat, reichlicher nach dem Ende zu; sie zeigen eine abnehmende arithmetische Progression vom Halse bis zum Ende der Wurzel. Die Menge der Mineralsubstanzen ist bedeutender in dem Zellgewebe, als in dem zuckerführenden Gewebe, und zwar ist dieses Verhältniss für die Chlorüre am meisten hervortretend; sie können im Zellgewebe die drei bis achtfache Menge erreichen. Die meisten Mineralbestandtheile zeigen Verschiedenheiten in den beiden Gewebearten, aber weniger bedeutende, als die Chlorüre. So sind der Kalk, die Magnesia, die Kieselsäure, auf ein gleiches Gewicht Asche bezogen, reichlicher in den zuckerführenden Zonen, als in den zellgewebigen. Die organischen Säuren und die Salpetersäure mit den Alkalien Kali und Natron finden sich in beiden Arten von Zonen in ziemlich äquivalenten Mengen; desgleichen die Phosphorsäure. Die Schwefelsäure ist sehr bedeutend reichlicher in den Aschen der zuckerführenden Zonen vorhanden, als in denen der zellgewebigen, was höchst wahrscheinlich mit dem grösseren Eiweissgehalte der zuckerführenden Zonen in Zusammenhang steht. (Polyt. C.-Bl. 1875. 391.)

**Die Lagerstätten von Schwefel in Sicilien.** Die in immer stärkerem Steigen begriffene Förderung an Mineralkohlen gab insbesondere in England Veranlassung zu eingehenden Studien über das Quantum der vorhandenen Kohle, und gelangten manche Fachleute zu der Ansicht, dass das vereinigte Königreich Grossbritannien blos noch auf 200 Jahre mit mineralischem Brennstoff gedeckt sei. Doch ist nicht die Kohle das einzige Mineral, bei dem man ein Erschöpfen der Lagerstätten zu befürchten hat, es giebt ein anderes, bei dem man den Zeitpunkt desselben mit ziemlicher Sicherheit bestimmen kann, wenigstens in einem seiner grossartigsten und eigenthümlichsten Vorkommen, dies ist nämlich der Schwefel in seinen Lagerstätten auf Sicilien. Nach Berechnungen vollkommen competenter Fachleute dürften die grossartigen Schwefelablagerungen dieser Insel binnen fünfzig bis sechzig Jahren vollkommen abgebaut sein. Die Fläche, auf welcher die Schwefellager sich befinden, hat circa 2000 Hektaren, so dass bei Zugrundelegung der durchschnittlichen Lager-Mächtigkeit von 3,5 bis 4 Mtr. ein Quantum von 75 Millionen Cubikmtr. Erze oder 15 Millionen metrischer Tonnen Schwefel vorhanden wäre, von denen aber schon ein Drittel abgebaut ist und höchstens noch 10 Millionen metrischer Tonnen vorhanden sind. Da nun jetzt jährlich 25000 metr. Tonnen gewonnen werden und bei dem stets steigenden Bedarf der Industrie derselbe sehr leicht auf das Anderthalbfache, d. i. auf 190000 metr. Tonnen steigen kann, so ist jenes Prognostikon jedenfalls kein zu ungünstiges. Diese Sachlage bewog die italienische Regierung dazu, den jetzigen Stand der sicilischen Schwefelbergbaue und ihre Zukunft durch einen Fachmann — LORENZO PARODI, gewesenen Director der Gruben von Grottacalda — einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Aus dessen Rapporte wollen wir nun das Wichtigste mittheilen.

Der gediegene Schwefel kommt in Sicilien in zwei verschiedenen Formen vor, entweder als Niederschlag, in Folge vulkanischer Ausbrüche, hier solfatares genannt, oder als Lagerstätten im

Innern der Erde, und heissen dieselben solfares. Die solfatares liefern nur geringe Mengen, da die solfares den eigentlichen Gegenstand der Abbaue bilden; es giebt der letzteren gegen 250 und sie liefern jährlich 180000 metr. Tonnen Rohschwefel, ungerechnet jenes grosse Quantum, welches bei Gewinnung und Zugutebringung des Schwefelerzes verloren geht. Die Ausfuhr beziffert sich mit 175000 metr. Tonnen, von welchen England allein bis 60000, Frankreich gegen 40000 metr. Tonnen consumirt. Das gewonnene Erz ist ein mit Schwefel durchdrungener mergelartiger Kalk, in dem häufig ein körniger oder pulverförmiger Anflug, hier briseale genannt, vorkommt, der nichts Anderes als schwefelsaurer Kalk mit Wasser ist. Die Teufe der Lagerstätten ist eine verschiedene und variirt von 44 bis 100 Mtr. Der Abbau erfolgt nach Aufschluss eines Lagers von einer Grundstrecke durch Abbau der mittelst Querstrecken erhaltenen Felder, während Sicherheitspfeiler zurückbleiben. Die Arbeiter — picconieri — hauen mit der Keilhaue das Erz heraus, welches durch Kinder auf dem Rücken herausgeschafft wird. Der durchschnittliche Werth einer Tonne Erz ist 5 Franken, d. i. 2 Gulden. Bei den tiefen Gruben, wie zu Grottacalda, Bosco etc., ist die Gestehung wohl eine höhere, doch wird hier bei geregeltem und regelmässigem Betriebe die Leistung bedeutend vergrössert.

Die weitere Zugutebringung des Erzes, der dasselbe nach der Förderung unterworfen wird, ist noch sehr einfach. Es ist dies eine einfache Schmelzung, bei der der Schwefel zum Theil selbst als Brennmaterial verwendet wird, und ist mit allen den Nachtheilen verbunden, denen ein solches Verfahren unterworfen ist, so dass man gewöhnlich aus einem Erze von 15 bis 40 p. c. Gehalt höchstens 10 bis 25 p. c., im Durchschnitte 14 p. c. ausbringt. Man errichtet nämlich auf einer geneigten Sohle aus Erzstücken einen kegelförmigen Rösthaufen von mindestens 200 Cubikmtr. Rauminhalt, ummauert denselben auf den Seiten mit lagerhaften Kalksteinen und bedeckt den oberen Theil mit Erzklein und Grus. So ein Haufen heist Calcarone. Derselbe wird gleichzeitig an mehreren Orten in Brand gesetzt, der Schwefel schmilzt, tropft herab und fliesst auf der geneigten Sohle in aus Pappelholz gefertigte Formen, aus denen er in Stücken von 50 bis 60 Kilogrm., sogenannten Calate, ausgehoben wird. Eine Calcarone von 200 Cubikmtr. Rauminhalt brennt einen Monat, eine solche von 700 Kubikmtr. aber zwei Monate lang. In den grossen Minendistricten, wo ununterbrochen gebrannt wird, müssen selbe wenigstens 200 Mtr. von bewohnten Städten und 100 Mtr. von bebauten Gründen angelegt werden; bei schwächerem Betriebe wird blos vom Monate August bis letzten December gebrannt, das ist nach der Schnittzeit bis zur Saatzeit; diese Verordnung ist zwar für die Schwefelindustrie sehr drückend, aber nothwendig.

Wenn man sich auch über die Nachtheile dieser Verhüttungsmethode nicht im Unklaren befindet, so ist doch der Fortschritt gegen die frühere Methode, wie dieselbe bis zum J. 1850 bestand, ein bedeutender; denn damals hatte man blos kleine Meiler von 2—3 Mtr. im Durchmesser, sogen. Calcarelle, welche bei Einbruch der Nacht in Brand gesetzt wurden, so dass schon am Morgen des nächsten Tages der Schwefel zu fliessen begann und gegen den Abend der Haufen bereits todt gebrannt war. Mit diesen Calcarellen erhielt man höchstens ein Drittel des Schwefelinhaltes u. verdarb infolge der riesigen Entwickelung an schwefligsauren Dämpfen die Gegend weit und breit. In der letzteren Zeit wurden viele Versuche mit Oefen zur Zugutebringung der Schwefelerze angestellt, so Gefässöfen, dann das System Tomas mit Zuhülfenahme von überhitztem Wasserdampfe u. noch einige andere mehr oder weniger scharfsinnige Constructionen. Doch wurden alle Vortheile dieser Oefen stets durch den Mangel an Brennmaterial paralysirt, so dass sich die Schmelzmethode in grossen Haufen noch als die beste erwies.

Der Werth von 100 Kilogrm. Schwefel beziffert sich an Ort und Stelle mit 5 fl. 28 kr., und es ist nicht anzunehmen, dass selber sinken sollte; durch die neu ausgebauten Eisenbahnen wurde die Verbindung mit den Häfen Catania, Terranuova, Likata, Porto-Empedoke und Palermo bedeutend erleichtert, so dass der Transport des Schwefels von den Gruben zu dem Schiffe beinahe auf die Hälfte gesunken ist, und während im J. 1871 100 Kilogrm. Schwefel in einem der sicilischen Häfen 9 fl. 60 kr. kosteten, können dieselben jetzt um 8 fl. bis 8 fl. 40 kr. bezogen werden. Da noch 40 kr. als Ausfuhrzoll entfallen, so könnte man jetzt den Schwefel mit 8 fl. 80 kr. bis 9 fl. 60 kr. loco Marseille und mit 9 fl. 60 kr. bis 10 fl 40 kr. loco Portsmouth per 100 Kilogrm. stellen. Bei diesem Preise wäre es schon möglich, dass der Schwefel selbst mit den Schwefelkiesen, von denen so bedeutende Quanten zur Fabrication der Schwefelsäure verwendet werden, concurriren könnte, wenn nicht noch andere Ursachen wären, die die Verwendung von Kiesen anempfehlen würden, wie vorzüglich der Halt an Kupfer, das aus den spanischen in England vorzüglich verwendeten Pyriten auf nassem Wege gewonnen wird, zu rechnen ist.

Die grössten Consumenten der Schwefelsäure sind die Sodafabriken, und geht bei Darstellung der Soda eine so riesige Menge von Schwefelsäure in die Nebenproducte, dass bei Auffindung eines rationellen Weges es möglich wäre, aus denselben wenigstens 50 Mill. Kilogrm. Schwefel zu gewinnen. Doch abgesehen von diesen Möglichkeiten ist die Erde mit so mächtigen Kieslagern ausgestattet, dass man selbst einer totalen Erschöpfung der sicilischen Schwefellager ruhig entgegensehen kann. Zum Schlusse könnte man noch die Frage aufwerfen, es sei seltsam, dass sich in Italien selbst in der Nähe der grossen Schwefellager keine grosse Industrie entwickelt. Darauf antwortet Parodi ganz richtig, dass der Mangel an Brennmaterial hier wie bei anderen Industriezweigen hemmend entgegentritt. (Oesterr. Ztschr. **23**. 141.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Aug 27

No. 29. **Chemisches** 21. Juli 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber eine Modification der herrschenden Gastheorie, von C. Puschl. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**Al. Handl,** Ueber die *Ausdehnung der festen Körper* mit steigenden Temperaturen. (Wien. Sitz.-Ber. **170.** 505; C.-Bl. 1874. 801.)

**C. Puschl,** Ueber das *Verhalten gesättigter Dämpfe.* (Wien. Sitz.-Ber. **170.** 571; C.-Bl. 1875. 33.)

**P. A. Siljeström,** Ueber das *Mariotte'sche Gesetz.* Erwiderung gegen **Mendelejeff.** (Ber. Chem. Ges. **8.** 576.)

**D. Mendelejeff,** Erwiderung gegen **Siljeström** betreffs desselben Gegenstandes. (Ber. Chem. Ges. **8.** 744.)

**Fr. Exner,** Ueber den *Durchgang der Gase durch Flüssigkeitslamellen.* (Wien. Sitz.-Ber. **170.** 465; C.-Bl. 1874. 801.)

**J. Stefan,** Ueber die *Gesetze der magnetischen und elektrischen Kräfte in magnetischen und dielektrischen Medien* und ihre *Beziehung zur Theorie des Lichtes.* (Wien. Sitz.-Ber. 170. 589; C.-Bl. 1875. 65.)

**O. Bach,** *Laboratoriumsapparate*: 1. *Wassergebläse* nach dem Princip von **Jagn,** hergestellt aus einer 50 Cmtr. langen Glasröhre. 2. *Spritzflasche mit constantem Strahle.* 3. *Hahn* zur Regulirung der Flammenhöhe. (J. prakt. Chem. [N. F.] **11.** 479.)

### 3. Anorganische Chemie.

**L. Pebal,** Untersuchungen über *Unterchlorsäure* und *Euchlorin.* Aus diesen Untersuchungen hat sich Folgendes ergeben: Die Unterchlorsäure besitzt die von **Davy** u. **Gay-Lussac** angegebene Zusammensetzung. Das Moleculargewicht der gasförmigen Substanz (für $H_2 = 2$) ist 67,29 und deren Molecularformel $ClO_3$. Der Siedepunkt der flüssigen Unterchlorsäure liegt bei +9° und nicht bei 20 oder gar 32°. Das Euchlorin ist ein Gemenge u. besteht nur aus $ClO_3$ und freiem Chlor. Die relativen Mengen dieser Substanzen wechseln je nach Art der Darstellung. **Millon's** Schlüsse auf die Existenz einer Verbindung $Cl_6O_{13}$ beruhen auf irrigen Voraussetzungen. — Vf. wird diese Untersuchungen mit Rücksicht auf die Eigenschaften der Unterchlorsäure fortsetzen; auch denkt er dieselben auf das Anhydrid der chlorigen Säure auszudehnen. (Ann. Chem. **177.** 1.)

**L. F. Nilson,** Zur Frage über die *Valenz der seltenen Erdmetalle*: Beryllium, Cer, Lanthan, Didym, Yttrium, Thorium. Vf. hat, um Beiträge für die Valenz dieser Metalle zu liefern, verschiedene *selenigsaure Salze* derselben dargestellt und analysirt. (Ber. Chem. Ges. **8.** 655.)

**Boussingault,** Untersuchungen über die *Umwandlung des Eisens in Stahl durch Cementation.* (Ann. Chim. Phys. [5] **5.** 145.)

**E. v. Bibra,** *Geschwärztes Chlorsilber und Silberchlorür.* Bei einer grösseren Reihe von Untersuchungen über verschiedene Silberverbindungen ist Vf. in Bezug auf das durch Belichten geschwärzte Chlorsilber zu dem Schlussresultate gekommen, dass dasselbe nicht

als Silberchlorür betrachtet werden darf. Bei der Analyse von Silberchlorür dagegen, dargestellt durch Behandlung von citronsaurem Silberoxydul mit Salzsäure, fand Vf. im Mittel von 15 gut stimmenden Versuchen: 80,22 AgCl und 19,78 Ag, woraus er die Formel $Ag_4Cl_3$ ableitet. (Ber. Chem. Ges. 8. 741.)

## 4. Organische Chemie.

**V. Hemilian**, Ueber das Vorkommen von *Aethylalkohol im rohen Holzgeiste*. Nach anhaltender Fractionirung eines von Kahlbaum in Berlin bezogenen, zwischen 70—80° siedenden Productes wurde eine sehr bedeutende Menge einer unter 70° siedenden, hauptsächlich aus Aceton bestehenden Flüssigkeit abgeschieden, ausserdem aber ca. 400 Grm. einer zwischen 78 und 80° siedenden Flüssigkeit. Bei näherer Untersuchung konnte aus derselben auf keine Weise Methyläthylketon abgeschieden werden. Es erwies sich vielmehr, dass diese Fraction wesentlich aus Aethylalkohol bestand. (Ber. Chem. Ges. 8. 661)

**L. Klipper**, Ueber die Einwirkung von *Fluorsilicium auf Natriumäthylat*. Diese geht unter Entstehung von Kieselsäureäthyläther nach der Gleichung:

$$(Fl_4Si)_3 + (C_2H_5OH_3)_4 = (SiFl_6Na_2)_2 + Si(C_2H_5O)_4$$

von Statten. Eine eingehendere Mittheilung behält sich Vf. vor. (Ber. Chem. Ges. 8. 713.)

**J. Tscherniak**, Zur Kenntniss der *Nitroverbindungen*. Nach Preibisch (C.-Bl. 1874. 245) soll man durch Behandlung von Nitromethan mit wässerigem Chlorkalk Monochlornitromethan erhalten. Vf. hat diese Versuche wiederholt und regelmässig ein Gemenge von unangegriffenem Nitromethan und Chlorpikrin, niemals aber eine Verbindung mit den von Preibisch angegebenen Eigenschaften erhalten. Den äusseren Verlauf der Reactionen fand er Preibisch's Angaben entsprechend. Er kam schliesslich zu der Ueberzeugung, dass Letzterer ein Gemenge von Nitromethan und Chlorpikrin analysirt hat, dessen Zusammensetzung zufällig der des Monochlornitromethans gleich war. Um diese Ansicht zu bestätigen, stellte Vf. auf einem anderen Wege Monochlornitromethan dar, dessen Eigenschaften indess von denen des Preibisch'schen Körpers gänzlich verschieden sind: Siedep. 122—123°, spec. Gew. 1,466 bei 15°; mit Wasser nicht mischbar, löst sich aber in grösseren Mengen desselben; Geruch dem des Nitromethans ähnlich, jedoch ein wenig stechender, an den des Chlorpikrins erinnernd, chemisches Verhalten ganz das eines primären Nitrokörpers, d. h. einer Verbindung, welche die Gruppe $CH_2—NO_2$ enthält; löst sich leicht und vollkommen in verdünnter Kalilauge, welche Lösung sich aber sehr rasch zersetzt. Wie das Nitroäthan durch Behandlung mit überschüssigem Brom und Kalilauge in Dibromnitroäthan übergeht (V. Meyer), so tauscht auch das Monochlornitromethan beide Wasserstoffatome gegen Brom aus und giebt *Chlordibromnitromethan* (*Chlordibrompikrin*), ein genau wie Chlorpikrin riechendes Oel vom spec. Gew. 2,421 bei 15°.

Schliesslich theilt Vf. noch einige Beobachtungen über das chemische Verhalten von Nitroverbindungen mit. Wie V. Meyer gezeigt hat, zerfällt *Nitroäthan* mit wässeriger Salzsäure bei 100° glatt in Hydroxylamin und Essigsäure. Vf. hat diese Reaction auch unter veränderten Bedingungen studirt. Alkoholische Salzsäure giebt mit Nitroäthan bei 120° reichlich salzsaures Hydroxylamin und Essigäther. Mit Salzsäure gesättigter Aether, mit Nitroäthan auf 160° erhitzt, giebt salzsaures Hydroxylamin, Essigäther und Chloräthyl. *Nitromethan* scheidet beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen Krystalle von salzsaurem Hydroxylamin ab. — Zinkäthyl wirkt auf Nitroäthan bei gelindem Erwärmen sehr heftig ein, so dass bei zu stürmischer Reaction sogar Verpuffung eintritt. Das analoge Verhalten des Nitrobenzols (die Reaction tritt hier ohne äussere Wärmezufuhr ein, und das Product verpufft schon bei gelinder Erwärmung) deutet an, dass hier eine allgemeine Reaction, vielleicht durch Additionsfähigkeit der Nitrogruppe bedingt, vorliegt.

Die Leichtigkeit, mit welcher *Nitrolsäuren* aus primären Nitrokörpern mittels salpetriger Säure entstehen, zeigt, dass die Gruppe $CH_2$, wenn sie sich in Verbindung mit negativen Complexen befindet, leicht ihren Wasserstoff gegen Stickstoff-Sauerstoffradicale austauscht. Dies führte den Vf. zu der Vermuthung, dass die Malonsäure einer ähnlichen Reaction fähig sein könnte. Wirklich hat er sowohl aus Malonsäure (aus Cyanessigsäure bereitet) wie auch aus Cyanessigsäure selbst mittels salpetrigsauren Kalis und Schwefelsäure Substanzen erhalten, die sich, wie die Nitrolsäuren, mit Alkalien intensiv roth, doch mehr violet färben und deren Farbe beim Ansäuern verschwindet. Möglicher Weise entstehen hierbei den Nitrolsäuren ähnliche Verbindungen, welche Vf. zu untersuchen beabsichtigt. (Ber. Chem. Ges 8. 608.)

**N. Remi**, Ueber die Darstellung des *Dibromessigsäureäthyläthers aus Bromal*. Man behandelt Bromal mit Cyankalium und Alkohol. Die Reaction zwischen den angewandten Präparaten erfolgt vollständig in derselben Richtung, wie Wallach sie für das Chloral nachgewiesen hat. Während der Reaction scheidet sich eine grosse Menge Blausäure ab. Zu dem erhaltenen Producte wird eine genügende Menge Wasser gesetzt, wo sich dann eine schwere ölige Schicht abscheidet. Dieser Aether, $C_2HBr_2O_2(C_2H_5)$, siedet bei 192 bis

15° ohne jegliche Zersetzung, erleidet jedoch eine geringfügige Veränderung beim Stehen
n Sonnenlichte. (Ber. Chem. Ges. 8. 695.)

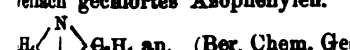
**C. Böttinger**, Notiz über *Brenztraubensäure*. Wenn man mit Wasser verdünnte Brenztraubensäure tropfenweise in eine kalt gehaltene Chromsäuremischung einträgt, so entweicht Kohlensäure und bei der Destillation auch Essigsäure. Demnach sind Kohlensäure und Essigsäure, wie schon Markownikoff (Ann. Chem. Pharm. 176. 310) vermuthete, die Oxydationsproducte der Brenztraubensäure. (Ber. Chem. Ges. 8. 713.)

**G. Lawrenowitsch**, Ueber die *Reduction des Methyläthylketons*. Hierbei erhält man das Pinakon $C_6H_{14}O_2$. Es krystallisirt gut, siedet bei 200—205° u. schmilzt bei 28°. Durch verdünnte Schwefelsäure erhält man daraus das entsprechende Pinakolin $C_6H_{12}O$, welches bei 145—150° siedet und einen dem Campher ähnlichen Geruch besitzt. (Ber. Chem. Ges. 767.)

**H. Hübner**, Zur *Abwehr*. (Ber. Chem. Ges. 8. 568.)

**R. Wroblewsky**, Ueber die *isomeren Bromnitrotoluole*. (Ber. Chem. Ges. 8. 571.)

**Ad. Claus** und **Heusinger**, Zur Kenntniss des *Azophenylens*: Azophenylenchlorid, $C_6H_3N_2Cl_3$, jodwasserstoffsaures, bromwasserstoffsaures, chlorwasserstoffsaures u. salpetersaures Azophenylen, Verbindung des letzteren mit Quecksilberoxyd und Silberoxyd, dreifach gechlortes Azophenylen. Als Structurformel für das Azophenylen giebt Vf.



an. (Ber. Chem. Ges. 8. 600.)

**E. Fischer**, Ueber *aromatische Hydrazinverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. 8. 589.)

**E. Nölting**, Zur Kenntniss der *Brombenzolsulphosäure*. (Ber. Chem. Ges. 8. 594.)

**H. Fudakowski**, Vorläufige Mittheilung, betreffend *zwei aus dem Milchzucker entstehende Zuckerarten*. Vf. hat bereits im J. 1866 (Jahresber. 1866. 667) darauf hingewiesen, dass sich bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Milchzucker zwei Zuckerarten bilden. Die Fortsetzung dieser lange unterbrochenen Arbeit hat jetzt gezeigt, dass beide Körper sind, welche $C_6$ enthalten. Er beabsichtigt noch die Eigenschaften und die Oxydationsproducte derselben genau zu erforschen. (Ber. Chem. Ges. 8. 599.)

**Rud. Benedikt**, Ueber das *Paramorin*, ein Product der trocknen Destillation des Morins. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_3$, bildet schwach gelb gefärbte wollige Nadeln, ist geschmacklos, schmilzt beim Erhitzen und ist zum Theil unzersetzt flüchtig. Es verbrennt mit russender Flamme unter Zurücklassung von wenig Kohle. Es reducirt alkalische Kupferlösung, wird von Eisenchlorid nur wenig gefärbt und löst sich in Schwefelsäure ohne Farbenveränderung auf. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ganz andere als die des Morins. Es löst sich nämlich in siedendem Wasser und in Aether sehr leicht auf, während Morin von diesen beiden Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird. Seine Lösung in Alkalien ist sattgelb gefärbt. Es krystallisirt ohne Krystallwasser, während Morin ein Molekül Wasser enthält, welches es schwer und erst bei beginnender Zersetzung abgiebt. Eine alkoholische Lösung scheidet beim Versetzen mit alkoholischer Bleizuckerlösung nur geringe Mengen eines weissen krystallinischen Bleisalzes aus, während Morin unter denselben Bedingungen einen sehr reichlichen, schön gelb gefärbten Niederschlag giebt. Verdunstet man die ätherische Lösung des Paramorins mit einigen Tropfen des Weselsky'schen Reagens, so krystallisirt aus der roth gefärbten Flüssigkeit nach einiger Zeit ein gelber Farbstoffkörper heraus, der sich in Alkalien mit schön gelber Farbe löst. Kocht man eine alkalische Lösung des Paramorins mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung, sättigt dann ab und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterlässt dieser beim Verdunsten eine anfangs syrupöse, bald strahlig krystallisirende Masse, welche man, da sie die Baeyer'sche und die Weselsky'sche Resorcinreaction, sowie auch eine violette Eisenfärbung gab, nur für Resorcin hätte halten müssen, wäre der Geschmack auch süss und nicht säuerlich zusammenziehend gewesen. Die Bildung von Resorcin aus Paramorin wäre leicht zu erklären:

$$C_6H_2(OH)_2O(OH)_2C_6H_2 + H_6 = 2C_6H_6O_2 + H_2O.$$

Er verfügte über zu wenig Substanz, um zu entscheiden, ob dieselbe nicht vielleicht ein Isoresorcin ist, von dem man ähnliche Reactionen voraussetzen dürfte. Das Paramorin entsteht bei der trocknen Destillation des Morins nur in geringer Menge; das Hauptproduct ist Resorcin. (Ber. Chem. Ges. 8. 605.)

**Ad. Baeyer**, Zur Geschichte des *Hydantoins*. Nach Mulder soll sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff nicht (wie Baeyer angegeben) Hydantoin bilden (C.-Bl. 1872. 500). Vf. hat die Versuche durch Fuchs wiederholen lassen und gefunden, dass der Widerspruch zwischen ihm und Mulder nur in dem Umstande beruhet liegt, dass Letzterer jedenfalls zu wenig alkoholisches Ammoniak angewendet hat. Die Vergleichung des so gewonnenen Hydantoins mit aus Allantoin dargestelltem zeigte vollständigste Uebereinstimmung. Den Schmelzpunkt hat Vf. früher auf ungefähr 206° angegeben, doch zeigte sich, dass der Körper bei dieser Temperatur nur zu erweichen anfängt und erst bei 216° vollständig geschmolzen ist. Der Erstarrungspunkt wurde jetzt bei

200—195°, früher bei 157°, gefunden. Es scheint also, dass der Erstarrungspunkt je nach der Dauer und Stärke der Erhitzung verschieden ist. (Ber. Chem. Ges. 8. 612.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Jos. Böhm,** Ueber *Gährungsgase aus Sumpf-* und *Wasserpflanzen.* 1. Alle bisher in dieser Beziehung untersuchten Landpflanzen erleiden bei Luftabschluss unter Wasser und ohne weiteren Zusatz eines Fermentes die Buttersäuregährung. Das Gleiche ist der Fall bei vielen Sumpfpflanzen. 2. Die meisten Wasser- u. auch viele Sumpfpflanzen entwickeln unter gleichen Bedingungen Sumpfgas. In diesem Falle geht der Entbindung von Grubengas häufig Buttersäuregährung voraus. 3. Die Sumpfgasentwickelung unterbleibt, wenn die Pflanzen unmittelbar vor der Einfüllung in die Apparate oder in den Gährungsgefässen selbst gekocht werden; es stellt sich dann nur Buttersäuregährung ein. 4. Werden gekochte Wasserpflanzen, welche nur Kohlensäure und Wasserstoff entbanden, in einem offenen Gefässe gewaschen, so entwickeln sie dann bei weiter fortgesetztem Versuche Sumpfgas. 5. Die Entwickelung von Sumpfgas aus abgestorbenen Pflanzen muss nach dem heutigen Stande der Wissenschaft als ein Gährungsact aufgefasst werden. Die diesen Process bedingenden, bisher noch unbekannten Organismen oder deren Keime, welche in der Luft nicht in übergrosser Menge vorhanden zu sein scheinen, sind gegen hohe Temperaturen entweder viel empfindlicher als das Buttersäureferment, oder unsere Vorstellung über die Genesis des letzteren ist unrichtig. 6. Die Flüssigkeit, in welcher Pflanzen während längerer Zeit in Sumpfgasgährung begriffen waren, reagirt stark alkalisch; es findet sich in derselben Ammoniak. 7. Infolge der Ammoniakbildung von im Meere verwesenden Pflanzen (welche wohl hauptsächlich von der durch die Flüsse aus den Continenten zugeführten Salpetersäure ernährt werden) wird durch das verdunstende Wasser verbundener Stickstoff wieder den Landpflanzen zugeführt. 8. Der Zerfall der Cellulose bei der Sumpfgasgährung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3CO_2 + 3CH_4$. Dass die Kohlensäure bei längerer Gährungsdauer in geringerer als der nach dieser Gleichung geforderten Menge auftritt, ist bedingt durch die Bindung des gleichzeitig gebildeten Ammoniaks. 9. Bei längere Zeit andauernder Sumpfgasgährung erfolgt eine theilweise Vertorfung der Versuchspflanzen. (Wien. Anz. 1875. 108.)

**A. Rabuteau,** Ueber die *Elimination der chlorsauren Salze aus dem Organismus.* Vf stellte durch quantitative Bestimmung der Chlorsäure im Harne fest, dass die chlorsauren Salze nach dem Einnehmen vollständig im Harne wieder erscheinen. (Med. C.-Bl. 13. 462.)

**H. Böhnke-Reich,** Das *Stärkemehl* und die *Mehl liefernden Pflanzen* der neuen Welt Aufzählung von 100 verschiedenen Pflanzenspecies. (Arch. Pharm. [3] 6. 418.)

**W. L. Harrison,** Ueber den *Balsam von Liquidambar Styraciflua.* (Arch. Pharm. [3] 6. 541.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**J. V. Janovsky,** Zur Kenntniss des *Cronstedtits* von Přibram. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 11. 378.)

**A. Husemann,** Chemische Untersuchung der am linken Ufer des Inn gelegenen *Mineralquellen von Tarasp* im Unterengadin. Fortsetzung von C.-Bl. 1873. 170. (Arch. Pharm. [3] 6. 395.)

**J. Kachler,** Analyse des *Poschitzer Sauerbrunnens.* Zwei Quellen, A und B, dieses Brunnens, wurden untersucht. Beide geben vollkommen klares Wasser von 6—7° C., bläuen schwachrothes Lackmuspapier und trüben sich bei längerem Stehen an der Luft. Dabei lässt besonders das Wasser aus der Quelle A einen ziemlichen Niederschlag von rostbrauner Farbe fallen, der auch den Boden des Abflusscanales der Quellen bedeckt. Der Geschmack des Wassers A ist stark prickelnd, etwas tintenartig; manchmal, je nach der Witterung, riecht es schwach nach Schwefelwasserstoff. Das Wasser B dagegen schmeckt angenehm kühlend und giebt einen schwach gelblich gefärbten Bodensatz.

| Bestandtheile | Quelle A | | Quelle B | |
|---|---|---|---|---|
| | 10000 Thle. enthalten | In ein. Wr.-Pfd. = 7680 Grm. | 10000 Thle. enthalten | In ein. Wr.-Pfd. = 7680 Grm. |
| Calciumphosphat | Spuren | Spuren | — | — |
| Calciumsulphat | 0,0265 | 0,0204 | — | — |
| Calciumdicarbonat | 4,1056 | 3,1531 | 4,1182 | 3,2165 |
| Eisendicarbonat | 0,9825 | 0,7546 | 0,0615 | 0,0472 |
| Magnesiumdicarbonat | 2,0573 | 1,5798 | 2,7392 | 2,1037 |
| Natriumdicarbonat | — | — | 0,5486 | 0,4213 |
| Kaliumsulphat | 0,1971 | 0,1514 | 0,1406 | 0,1080 |
| Natriumsulphat | 0,4475 | 0,3437 | — | — |
| Natriumchlorid | 0,0504 | 0,0387 | 0,0694 | 0,0533 |
| Thonerde | 0,0743 | 0,0571 | 0,0042 | 0,0032 |
| Kieselsäure | 0,7930 | 0,6090 | 0,7571 | 0,5814 |
| Freie Kohlensäure | 19,5182 | 14,9899 | 18,8820 | 14,5012 |
| | 28,2524 | 21,6977 | 27,3908 | 12,0358 |
| Fester Rückstand bei 180° getrocknet | 6,4201 | 4,9306 | 6,1025 | 4,6867 |

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die Quelle A zu den starken Eisensäuerlingen und die Quelle B zu den alkalischen Säuerlingen zu zählen ist. (Wien.-Ber. **70**. 654.)

**G. Tschermak**, Ueber die *Bildung der Meteoriten*, wie sich dieselbe aus der Berücksichtigung der Form und des Gefüges dieser Körper ergiebt. Die Trümmerform der Meteoriten zeigt, dass sie keine für sich gebildeten Himmelskörper waren, sondern nur Bruchstücke grösserer Massen sind. Das Gefüge lässt erkennen, dass sie zwar in erster Linie krystallinisch erstarrende Stein- und Eisenmassen sind, dass jedoch sehr viele als vulcanische Zerreibungsproducte angesehen werden müssen. Die Erwägung aller Umstände führt zu dem Schlusse, dass die Meteoriten von Himmelskörpern abstammen, auf denen eine vulcanische Thätigkeit herrschte; durch diese Thätigkeit sind jene Gestirne, denen man einen geringen Umfang zuschreiben muss, allmälig in Trümmer aufgelöst worden. Es scheint, dass alle Himmelskörper eine vulcanische Phase durchmachen, während welcher aber die kleinsten derselben häufig ganz zerstäubt werden. (Wien, Anz. 1875. 103.)

**A. Schmidt**, *Fichtelit und Reten* in den Torfmooren des Fichtelgebirges. In den ausgedehnten Torflagern des Fichtelgebirges finden sich Baumstämme, in deren unteren stärkeren von dem Vertorfungsprocess wenig oder nicht ergriffenen Theilen die betreffenden Substanzen gesammelt wurden. Der Fichtelit bildet eine feine, sehr leicht abbröckelnde Masse in büschelförmig gelagerten monoklinoedrischen Kryställchen oder spröden, manchmal auch etwas gelblichen Schüppchen. Er ist in Aether löslich und zersetzt sich dabei nicht. Einige in einem mit Glasdeckel versehenen Kästchen aufbewahrte Krystalle hatten sich nach einigen Monaten zersetzt und auf der Glasscheibe in Form von Oeltropfen abgesetzt. — Das Reten bildet stark glänzende Krystalle, welche durch das ganze Holz mehr oder weniger vertheilt sind. — Was die Entstehung dieser Substanzen betrifft, so hält sie Vf. für umgewandelte, durch den Vertorfungsprocess angegriffene und modificirte Baumharze. (Arch. Parm. [5] **6**. 538.)

## 7. Analytische Chemie.

**A. Hilger**, *Prüfung der käuflichen Salzsäure auf schweflige und arsenige Säure.* Unter Benutzung der bereits von Hager zu diesem Zwecke angegebenen Methode schlägt Vf. folgendes Verfahren vor: 2 bis 3 CC., Säure werden mit gleichen Theilen Wasser verdünnt und mit Jodlösung (am besten $^1/_{100}$ äq. Lösung der Titriranalyse) versetzt. Tritt Entfärbung ein, so ist entweder schweflige oder arsenige Säure vorhanden. Man fährt mit dem Zusatz der Jodlösung fort, bis ein Ueberschuss von Jod, kenntlich an der Färbung oder mittels Stärkeleister, vorhanden und führt nun die Probe auf Arsen aus mit derselben Flüssigkeit, in welcher einige Zinkstücke (chem. rein) eingelegt werden. Das Proberöhrchen oder Glaskölbchen, welches zum Versuche dient, wird mittels eines Korkes lose verstopft, in welchem ein Streifen Papier, mit salpeters. Silberoxyd getränkt, eingeklemmt wird. Bei Gegenwart von Arsen, nun natürlich in Form von Arsensäure, wird Arsenwasserstoffgas entwickelt, das den Papierstreifen schwärzt. Tritt keine Schwärzung ein, so war die Entfärbung der Jodlösung durch schweflige Säure veranlasst. Im Falle Arsen zugegen war, bleibt natürlich noch eine Probe auf schweflige Säure übrig, welche aber ebenfalls in einer neuen Menge Säure mittels Jodlösung ausgeführt werden kann. Vf. verfährt in nach-

stehender Weise: Eine kleine Menge der zu prüfenden Säure wird mit der zweifachen Menge Wasser verdünnt und mit Bariumchloridlösung versetzt und zwar, bei Gegenwart von Schwefelsäure, im Ueberschusse. War Schwefelsäure vorhanden, so wird der Niederschlag von schwefels. Baryt abfiltrirt und das klare Filtrat mit Jodlösung bis zur schwach röthlichen Färbung, d. i. bis zum Ueberschusse zugesetzt. War schweflige Säure vorhanden, entsteht nun eine weisse Fällung von schwefels. Baryt, veranlasst durch die aus schwefliger Säure entstandene Schwefelsäure. Die Anwendung der Jodlösung dürfte gerade beim Nachweise der schwefligen Säure dem übermangans. Kali vorzuziehen sein, da die Entfärbung des übermangans. Kalis sehr leicht durch organische Stoffe, niedere Oxydationsstufen der Metalle (FeO etc.) unter Umständen veranlasst werden konnte. (Arch. Pharm. [3] **6**. 393.

**A. Hilger,** Zur *Prüfung der Salpetersäure auf Jod.* Die Form, in welcher das Jod in der Salpetersäure nicht selten vorkommt, wird meist die Jodsäure sein. Nach der deutschen Pharmakopöe prüft man auf freies Jod und Jodsäure folgendermaassen: Schütteln der verdünnten Säure mit Chloroform, das direct freies Jod an der violetten Färbung anzeigen wird; bleibt das Chloroform unverändert, so wird ein späterer Zusatz von Schwefelwasserstoff die Jodsäure an der nun auftretenden violetten Färbung, veranlasst durch die Reduction der Jodsäure mittels $H_2S$ erkennen lassen. Diese Reaction, so scharf dieselbe ist, verlangt grosse Vorsicht in der Ausführung; denn wird zuviel Schwefelwasserstoff angewendet, so verschwindet die Jodfärbung des Chloroforms, ja dieselbe kommt nicht einmal zur Geltung, denn das durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Jod wird durch ein Plus von Schwefelwasserstoff sofort in Jodwasserstoff umgewandelt. Die Erfahrungen des Vf's. sprechen durchaus nicht zu Gunsten dieser Methode. Er zieht statt Chloroform zum Lösen des Jods den Schwefelkohlenstoff vor. Die zu prüfende Säure wird mit gleichen Theilen Wasser vermischt und mit Schwefelkohlenstoff (etwa $^1/_4$ des Gesammtvolumes) versetzt geschüttelt. Freies Jod färbt sofort Schwefelkohlenstoff violett. Bleibt letzterer farblos, so bringt man in das Probirröhrchen einige Stückchen metallisches Zinn, am besten in Form von geraspeltem Zinn. Sofort wird nach Verlauf von wenigen Minuten bei Gegenwart von Jodsäure der Schwefelkohlenstoff beim Umschütteln sich violett färben. Gelindes Erwärmen der Flüssigkeit beschleunigt diese Reaction, die veranlasst wird durch das Auftreten von Stickoxyd oder salpetriger Säure, welche beide sehr energisch Jodsäure reduciren, und gebildet werden durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn. Ist Jod neben Jodsäure vorhanden, so giesst man nach dem Schütteln der Säure mit Schwefelkohlenstoff denselben vorsichtig ab, setzt neue Mengen von Schwefelkohlenstoff zu und lässt nun Zinn einwirken. (Arch. Pharm. [3] **6**. 391.)

**A. Rabuteau,** Ueber die *Bestimmung der Chloride und Chlorate.* (Ref. von Sarkowski). Beim Titriren der Chloride nach der Mohr'schen Methode mit salpeters. Silber ist es nicht nöthig, dass die Flüssigkeit völlig neutral ist; sie kann vielmehr durch Essigsäure angesäuert werden, da diese das chroms. Silber nicht auflöst. Die Bestimmung der chlors. Salze in Harn führt Vf. in der gewöhnlichen Weise aus, indem er den Harn mit Schwefelsäure ansäuert und Indigolösung zusetzt. Die eintretende Entfärbung zeigt die Gegenwart von Chlorsäure an. Die quantitative Bestimmung gründet sich darauf, dass die chlors. Salze durch Glühen in Chloride übergehen, die dann mit Silberlösung bestimmt werden können. (Med. C.-Bl. **13**. 462.)

**Port,** Beobachtungen über den *Kohlensäuregehalt der Grundluft.* (Ref. von Schiffer). Die zu den Messungen benutzte Luft wurde an 7 verschiedenen Münchener Stationen (Kasernenhöfen) $1^1/_2$—3 Mtr. unter der Oberfläche entnommen und die Beobachtungen von Mai 1873 bis Ende 1874 durchgeführt. Einzelne Angaben überraschen durch die grossen Zahlen für den Kohlensäuregehalt, der bis zu 50 p. c. heranreicht. Doch liegen im Allgemeinen die Zahlen für die verschiedenen Orte und Zeiten so weit auseinander, dass mittlere Werthe sich nicht ziehen lassen. Bei 3 Mtr. ist die Kohlensäuremenge grösser als bei $1^1/_2$ Mtr. Das Maximum fällt auf Herbst oder Anfang des Winters. Besondere Resultate scheinen sich aus dem vorhandenen Material bisher noch nicht zu ergeben. (Med. C.-Bl. **13**. 464.)

**A. Hilger,** *Verfälschungen der Gewürze.* Bei Untersuchung der gemahlenen Pfeffersorten zeigten sich die bedenklichsten Zusätze, theils zufällig, theils absichtlich beigemengt. So fanden sich Zusätze von: gebrannten gemahlenen Eicheln, Leguminosenmehl, Stärke, organisches Material der verschiedensten Art im pulverisirten Zustande. (Arch. Pharm. [3] **6**. 512.)

**A. Hilger,** Zur *Prüfung der Milch.* Bei ca. 300 Milchproben, welche zur Untersuchung kamen, zeigten sich als Verfälschungen nur Zusätze von Wasser, allerdings oft 20—30, ja 40 p. c. Eine weitere Beobachtung bei diesen Untersuchungen war das noch sehr häufig vorkommende Verkaufen von abgerahmter Milch für nicht abgerahmte Milch. Für die polizeilich chemischen Milchuntersuchungen bleiben, wie sich Vf. wiederholt überzeugt hat, der Lactodensimeter von Quévenne, sowie der Cremometer von Chevallier höchst brauchbare Instrumente, die mit grosser Correctheit mit den nöthigen Gebrauchsanweisungen versehen vom Apotheker Müller in Bern bezogen werden. Die Zusätze von Wasser

werden mit Sicherheit erkannt; ebenso ist die Entscheidung der Frage, ob abgerahmte oder nicht abgerahmte Milch vorliegt, damit zu erledigen. (Arch. Pharm. [3] **6**. 512.)

**A. Hilger**, *Nachweis der Gallensäuren und Gallenfarbstoffe im Harn.* (Arch. Pharm. [3] 6. 386.)

**F. A. Flückiger**, Neue *Reaction auf Brucin.* Eine Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul völlig frei von freier Säure, giebt mit essigs. oder schwefels. Brucin zusammengebracht keine Färbung. Setzt man das Gemisch aber einer mässigen Wärme aus, so tritt allmälig schöne Carminfärbung ein, welche nach und nach sehr stark wird und sich durch grosse Haltbarkeit auszeichnet. Die rothe Flüssigkeit kann selbst zur Trockne eingedampft werden und bildet dann ein dauerhaftes Belegstück. Strychnin verhält sich nicht in dieser Weise. Die Reaction kann daher zur Auffindung von Brucin neben Strychnin dienen, wenn wenigstens 1 Theil des ersteren auf 10—20 Thle. des letzteren kommt. Die Alkaloide des Opiums und der China, sowie Veratrin, Caffein, Piperin werden durch die Quecksilberlösung nicht gefällt. Einigermaassen dem Brucin ähnlich verhalten sich Eiweiss und Phenol, welche aber durch den Gang einer auf Brucin gerichteten Untersuchung beseitigt werden. Ausserdem geht die rothe Färbung, welche das Phenol hervorruft, sehr bald in Braun über. (Arch. Pharm. [3] **6**. 403.)

**S. Reymann**, *Bestimmung des Orcins* in den Färbeflechten des Handels (Roccellaarten u. s. w.) auf maassanalytischem Wege. Eine verdünnte wässrige Orcinlösung giebt, mit Bromwasser versetzt, bekanntlich unter Gelbfärbung zuerst Monobromorcin, entstanden nach der Gleichung

$$C_7H_8O_2 + Br_2 = HBr + C_7H_7BrO_2.$$

Auf weiteren Zusatz von Bromwasser färbt sich der in der Flüssigkeit suspendirte Niederschlag vorübergehend weiss und erscheint endlich wieder gelblich; es wird Tribromorcin gebildet nach der Gleichung

$$C_7H_7BrO_2 + 2Br_2 = 2HBr + C_7H_5Br_3O_2.$$

Die Umwandlung des Orcins in Tribromorcin ist eine glatte und, nach den Ergebnissen der Analyse zu urtheilen, nahezu vollständig; das von Stenhouse erwähnte Harz entsteht ja nur, wenn man auf eine concentrirtere Lösung von Orcin Brom in Substanz einwirken lässt. Hierauf gründet Vf. seine Methode: Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit titrirten Bromwasser, bis der entstandene Niederschlag endlich wieder gelb geworden und nach einigem Schütteln ein Ueberschuss von Brom durch den Geruch wahrzunehmen ist. Dann setzt man eine gemessene Menge Jodkalium hinzu und titrirt das durch den Ueberschuss von Brom ausgeschiedene Jod mit unterschwefligs. Natron, woraus sich berechnen lässt, wieviel Brom zur Bildung von Tribromorcin verwendet wurde oder wieviel Orcin in der Flüssigkeit enthalten war. Diese Methode gestattet den Orcingehalt einer Flechte im Zeitraume weniger Stunden mit hinreichender Genauigkeit festzustellen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 790.)

## 8. Technische Chemie.

**Fr. Bode**, *Concentration der Schwefelsäure auf 66° B*, nach dem Verfahren von A. de Hemptinne. Dieses bereits früher (C.-Bl. 1872. 692) kurz erwähnte Verfahren besteht darin, die Säure in einer verschlossenen, mit Vacuumapparat versehenen Bleikammer zu erhitzen. Vf. giebt eine ausführliche, durch Abbildung erläuterte Beschreibung dieses Apparates. Er bemerkt dazu Folgendes. Nach der Aussage de Hemptinne's soll das Verfahren klare und beinahe farblose Säure geben; indess soll man die fertige Säure 10 Tage lang stehen lassen, und dies scheint wohl die Nothwendigkeit des Absetzenlassens eines in der Säure suspendirten Körpers zu beweisen. Dieser Körper ist ohne Zweifel schwefels. Blei. Schon Faure und Kessler haben mitgetheilt, dass die Hauptschwierigkeit des Verfahrens in der starken Bildung von Bleisulphat liegt, welche zum Aufgeben desselben zwang. Aus denselben Mittheilungen entnimmt man auch, dass die wenig widerständigen Wandungen des Bleigefässes vor einseitiger Druckwirkung zu schützen, durch den Kunstgriff erreicht wurde, dass man innerhalb und ausserhalb des Gefässes gleichen Druck herstellte. (Pol. J. **216**. 326.)

**F. Fischer**, *Wasserversorgung deutscher Städte.* Vf. giebt ein alphabetisches Verzeichniss der wichtigsten Städte unter Angabe der Einrichtungen, welche in denselben zur Versorgung mit Wasser zur Zeit bestehen. (Pol. J. **216**. 273.)

**F. Fischer**, Bock's *continuirlicher Canalofen für Ziegelsteine, Thonwaaren, Cäment, Kalk und Gyps.* (Pol. J. **216**. 200.)

**J. Randol** und **F. Fiedler**, Verbesserter *Condensator für Quecksilberdämpfe.* Die Genannten haben in New Almaden (Californien) ausführliche Versuche hinsichtlich der Reduction der Zinnobererze gemacht und dieselben nach allen Richtungen hin ausgedehnt, um die bisherigen Methoden in ihrer Anwendung soviel als möglich zu verbessern. Sie haben gefunden, dass die Condensation der Quecksilberdämpfe sehr beschleunigt wird, wenn sie mit der Innenseite einer Glasplatte in Berührung gebracht werden, während die Aussenseite derselben mit der äusseren atmosphärischen Luft in Berührung kommt.

Das Glas ist in einem hölzernen Behälter in Form von Fenstern angebracht; ersterer hält länger als ein metallener aus, da die schweflige Säure nicht darauf einwirkt. Zu den Leitungsröhren verwendet man ebenfalls Holz statt Eisen. Die Condensatoren erfordern kein Wasser zur Kühlung. Dieselben haben einen Raum von 2,640 Cubikf. und 1,196 Quadratf. condensirende Flächen an den Seiten. (Min. and scient. Press; B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 220.)

**J. Aron**, Ueber die *Wirkung des Quarzsandes und des Kalkes auf die Thone beim Brennprocess*. (Pol. J. **216**. 258.)

**A. Kielmeyer**, *Orleansgelb auf Baumwolle*. (Pol. J. **216**. 269.)

---

## Ueber eine Modification der herrschenden Gastheorie,

von

C. Puschl.

(Schluss)

Aus den oben angegebenen wahren specifischen Wärmen der Bestandtheile des Ammoniakgases berechnet, ist, da dasselbe auf 14 Gewthle. Stickstoff 3 Gewthle. Wasserstoff enthält:

$$C = \frac{14 \times 0{,}1045 + 3 \times 1{,}4610}{17} = 0{,}3439;$$

daher $c = \frac{3}{4} C = 0{,}2577$, und hieraus folgt nach 9b), da $k = \frac{17}{13}$ ist, die spec. Wärme des Ammoniakgases bei constantem Drucke

$$s = 0{,}4868,$$

zu dem von Regnault gefundenen Werthe = 0,5084 mit gleicher Annäherung stimmend, als wir beim Wasserdampfe gefunden haben.

In dem nächst einfachen Falle thermisch zusammengesetzter Gase, wo der auf den Druck nicht influirende Theil der Temperaturwärme schon die Hälfte derselben ausmacht u. also $c_0 = \frac{1}{2} c$ ist, giebt die Formel 13) für das Verhältniss der spec. Wärme bei constantem Drucke zu jener bei constantem Volumen den wieder bedeutend verminderten Werth

$$k = \frac{5}{4} = 1{,}25.$$

Diesem sehr nahe kommen die empirischen Werthe von $k$ bei Kohlensäure, Stickstoffoxydul, schwefeliger Säure und Grubengas. Nehmen wir demnach für diese Gase theoretisch $k = \frac{5}{4}$ an und wählen wir davon zur näheren Betrachtung das Stickstoffoxydul. Da seiner Bildung aus den Elementen eine Volumreduction von 3 auf 2 entspricht, so ist für dasselbe $\frac{v}{V} = \frac{2}{3}$ und daher nach 11), indem zugleich $c_0 = \frac{1}{2}$ ist:

$$c = \frac{4}{3} C;$$

d. h. wenn man die Temperaturwärme des Gemenges der drei Gasvolume, welche Stickstoffoxydul geben können, = 3 setzt, so ist diejenige des Stickstoffoxyduls bei

derselben Temperatur = 4, wovon dann aber nur ein Theil = 2 ausdehnend wirkt, während der andere Theil = 2 in dieser Hinsicht ohne Wirkung ist.

Aus den wahren specifischen Wärmen der Bestandtheile des Stickstoffoxyduls berechnet, ist, da dasselbe auf 7 Gewthle. Stickstoff 4 Gwthle. Sauerstoff enthält,

$$C = \frac{7 \times 0{,}1045 + 4 \times 0{,}0932}{11} = 0{,}1004;$$

daher die specifische Temperaturwärme der chemischen Verbindung $c = \frac{4}{3} C =$ 0,1339 und hieraus folgt nach der Formel 9), welche für $k = \frac{5}{4}$ in

$$c = \frac{3}{5} s \qquad 9c)$$

übergeht, die spec. Wärme des Stickstoffoxyduls bei constantem Drucke:

$$s = 0{,}2232,$$

mit dem Regnault'schen Versuchswerthe = 0,2262 fast zusammenfallend.

Weiterhin ist der nächst einfache Fall thermischer Zusammensetzung bei Gasen derjenige, wo der die Spannung erzeugende zu dem in dieser Hinsicht aufgehobenen Theile der Temperaturwärme sich wie 2 : 3 verhält. Dazu gehören unter den von Regnault untersuchten Gasen und Dämpfen das ölbildende Gas und der Schwefelkohlenstoff, indem bei denselben das Verhältniss $k$ dem jener Bedingung entsprechenden theoretischen Werthe

$$k = \frac{23}{19} = 1{,}2105$$

sehr nahe kommt. Nehmen wir letzteren als wirklich geltend an, so ist für diesen Fall $c_0 = \frac{2}{5} c$ und insbesondere für das ölbildende Gas nach 14), der Volumreduction $\frac{v}{V} = \frac{1}{3}$ entsprechend, $c = \frac{5}{6} C$; es bestehen also bei diesem Gase die einfachen Verhältnisse

$$C : c : (c - c_0) : c_0 = 6 : 5 : 2 : 3.$$

Die zur Berechnung von $C$ erforderte Kenntniss der wahren specifischen Wärme des hypothetischen Kohlenstoffgases kann man durch die Annahme ersetzen, es sei das Product derselben mit dem Aequivalentgewichte dem Mittelwerthe $P = 1{,}4717$ der bezüglichen Producte bei den thermisch einfachen gasförmigen Grundstoffen gleich. Es ist darnach die wahre spec. Wärme des Kohlenstoffgases

$$= \frac{1{,}4717}{12} = 0{,}1226$$

und hiermit erhält man, indem das ölbildende Gas $C_2H_4$ aus Kohlenstoff u. Wasserstoff im Gewichtsverhältnisse 6 : 1 besteht:

$$C = \frac{6 \times 0{,}1226 + 1{,}4610}{7} = 0{,}3138.$$

Demnach ist die wahre spec. Wärme des ölbildenden Gases

$$c = \frac{5}{6} C = 0{,}2615$$

und hieraus folgt nach der für $k = \frac{23}{19}$ geltenden Formel

$$c = \frac{15}{23} s \qquad 9d)$$

die specifische Wärme bei constantem Drucke

$$s = 0{,}4009$$

fast identisch mit dem Regnault'schen Versuchswerthe $s = 0{,}4040$.

Man kann bei Ermittelung der Wärmeverhältnisse thermisch zusammengesetzter Gase auch in anderer Weise vorgehen, als wir in den bisher betrachteten Fällen gethan haben. Eliminirt man nämlich aus den Gleichungen 9) und 14) die Grösse $k$, so folgt

$$c = s - \frac{4}{3} \cdot \frac{v}{V} \cdot C, \qquad 15$$

wonach man die wahre specifische Wärme einer gasförmigen chemischen Verbindung berechnen kann, wenn ihre specifische Wärme bei constantem Drucke, die Condensation ihrer Bestandtheile in Gasform und die wahre spec. Wärme des Gemenges derselben bekannt sind. Einen entsprechend angenäherten Werth von $k$ erhält man dann nach der Formel 9):

$$k = \frac{2}{1 + \frac{c}{s}}.$$

Das theoretische Bestimmungsstück $C$ betreffend, kann man von dessen Kenntniss leicht Umgang nehmen. Setzt man nämlich das Product der wahren spec. Wärme mit dem gewöhnlichen Aequivalentgewichte für alle thermisch einfachen gasförmigen Elemente $= P$, bedeutet ferner $N$ die Zahl der in Verbindung tretenden Gasvolume und $a$ das gewöhnlich angenommene Aequivalentgewicht der Verbindung, d. h. die Summe der Aequivalentgewichte der Bestandtheile, so hat man

$$C = \frac{NP}{a};$$

zugleich ist, wenn die $N$ Gasvolume des Gemenges sich zu $n$ Volumen der chemischen Verbindung condensiren,

$$\frac{v}{V} = \frac{n}{N}$$

und somit folgt aus der obigen Formel:

$$c = s - \frac{4nP}{3a}. \qquad 16$$

Beispielsweise ist nach Regnault für Schwefelkohlenstoffdampf $s = 0{,}1569$, da sein Aequivalentgewicht $a = 76$ und, seiner Condensation auf 2 Vol. entsprechend, $n = 2$ ist, so folgt mit dem für die permanent gasförmigen Grundstoffe erhaltenen Mittelwerthe $P = 1{,}4717$ die wahre spec. Wärme jenes Dampfes

$$c = 0{,}1569 - 0{,}0516 = 0{,}1053;$$

aus der für diesen Fall mit dem theoretischen Werthe $k = \frac{23}{19}$ geltenden Formel 9i folgt der übereinstimmende Werth:

$$c = \frac{15}{23} \times 0{,}1569 = 0{,}1023.$$

Es bestehen also bei diesem Gase die einfachen Verhältnisse

$$C : c : (c - c_0) : c_0 = 3 : 5 : 2 : 3.$$

Nach dem Vorigen wird man bei Untersuchung der Wärmeverhältnisse von Gasen mit complicirter Zusammensetzung etwa in folgender Weise verfahren können. Regnault findet z. B. für den Dampf von Holzgeist $CH_4O$ die spec. Wärme $s = 0{,}4580$; da nun, der Condensation dieses Dampfes auf 2 Vol. entsprechend, $n = 2$ und sein Aequivalentgewicht $a = 32$ ist, so wird mit dem Werthe von $P = 1{,}4717$ die wahre spec. Wärme desselben

$$c = 0{,}4580 - 0{,}1226 = 0{,}3354.$$

Multiplicirt man diese Zahl mit dem angegebenen Aequivalentgewichte, so kommt das Product

$$ac = 10{,}7328 = 7 \times 1{,}5332,$$

daher nahezu $ac = 7P$; d. h. wenn man die Temperaturwärme des Gemenges der 6 Gasvolume, welche sich zu 2 Vol. Holzgeist verbinden können, $= 6$ setzt, so ist diejenige des Holzgeistdampfes bei gleicher Temperatur $= 7$, wovon 1 Theil $= 2$ dessen Spannung erzeugt, während der Rest $= 5$ dazu nichts beiträgt.

Indem also bei diesem Dampfe $c_0 = \frac{2}{7} c$ ist, so folgt für denselben als theoretisch genauer Werth des Verhältnisses der specifischen Wärme bei constantem Drucke zu jener bei constantem Volumen nach 13):

$$k = \frac{29}{25} = 1{,}16$$

und mit diesem Werthe von $k$ erhält man nach 9) für den entsprechenden Fall thermischer Zusammensetzung die wahre specifische Wärme

$$c = \frac{21}{29} s, \qquad 9e)$$

woraus mit dem oben angegebenen Regnault'schen Versuchswerthe für den Holzgeistdampf

$$c = \frac{21}{29} \times 0{,}4580 = 0{,}3317$$

folgt, mit dem zuvor auf andere Weise erlangten Resultate nahe genug übereinstimmend und somit die bezügliche Schlussfolge bestätigend. Dieser etwas kleinere Werth von $c$ giebt übrigens, noch näher entsprechend, das Product

$$ac = 10{,}6144 = 7 \times 1{,}5163.$$

Vf. hat sich im Vorstehenden auf die Betrachtung von Gasen mit den einfachsten Verhältnissen chemischer und thermischer Zusammensetzung beschränkt. Ueberblicken wir nun die Reihe der Werthe, welche das Product der wahren spec. Wärme mit dem bezüglichen Aequivalentgewichte in den angeführten Beispielen annimmt. Aus der Gleichung 14) folgt, wenn man darin dem oben Gesagten gemäss

$$\frac{v}{V} = \frac{n}{N} \text{ und } C = \frac{NP}{a}$$

setzt:

$$c = \frac{2(2-k)}{3(k-1)} \cdot \frac{nP}{a} \qquad 17)$$

und somit für alle hier erwähnten chemisch zusammengesetzten Gase, da für jedes derselben $n = 2$ ist: *

---

* Würden die Chemiker consequent den Grundsatz durchführen, dass die Aequivalentgewichte der Gase ihren Dichtigkeiten proportional anzunehmen seien, und wäre dann $a$ das entsprechend

$$ac = \frac{4(2-k)P}{3(k-1)}. \qquad 18)$$

Demnach ist für $k = \frac{7}{5}$ (Kohlenoxyd, Stickstoffoxyd, Chlorwasserstoff) das Product $ac = 2P$; für $k = \frac{17}{13}$ (Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Ammoniak) ist selbes $= 3P$, für $k = \frac{5}{4}$ (Kohlensäure, Stickstoffoxydul, schweflige Säure, Grubengas) $4P$, für $k = \frac{23}{19}$ (ölbildendes Gas und Schwefelkohlenstoff) $5P$, für $k = \frac{29}{25}$ (Holzgeist) $7P$. Mit Einschluss des Productes $ac = P$ bei den permanent gasförmigen Grundstoffen verhalten sich also die sämmtlichen gefundenen Productwerthe der Reihe nach wie $1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 7$. Eine Zusammensetzungsweise mit dem Producte $ac = 6P$, der Lücke zwischen ölbildendem Gase und Holzgeistdampf entsprechend, kommt unter den von REGNAULT untersuchten Gasen und Dämpfen wenigstens in der vom Vf. benutzten Tabelle nicht vor.

Schliesslich möge hier noch über das vorhin erwähnte Verhalten der chemisch einfachen Gase Chlor und Brom eine kurze Bemerkung folgen. Die für beide Gase aus REGNAULT's Versuchen hervorgehenden Werthe von $k$ sind einander fast gleich* und kommen dem theoretischen Werthe $k = 1{,}3077$ so nahe, dass deren Identität mit letzterem sehr wahrscheinlich ist. Nimmt man diese an, so muss für Chlor- und Bromgas, wie für Wasserdampf und Ammoniak, $c_0 = \frac{1}{3}\,c$, d. h. der dritte Theil ihrer Temperaturwärme muss für ihre Spannung unwirksam sein. Diese gasförmigen Grundstoffe werden demnach dem Gesetze von DULONG und PETIT mit ihrem Werthe von $c - c_0 = \frac{2}{3}\,c$, d. h. mit zwei Dritteln ihrer wahren specifischen Wärme genügen müssen. Nun findet REGNAULT z. B. für Bromgas die spec. Wärme bei constantem Drucke $s = 0{,}0555$; hieraus folgt

$$c = \frac{9}{17} \times 0{,}0555 = 0{,}0294$$

und daher $c - c_0 = \frac{2}{3}\,c = 0{,}0196$. Multiplicirt man diese Zahl mit dem gewöhnlich angenommenen Aequivalentgewichte des Broms $= 80$, so kommt das Product 1,567, welches in der That nahe mit dem für die permanent gasförmigen Grundstoffe gefundenen Producte zusammenfällt und dessen Vierfaches $= 6{,}268$ dem Gesetze von DULONG und PETIT vollkommen entspricht. Da das feste Brom mit dem gewöhnlichen Aequivalentgewichte ebenfalls diesem Gesetze genügt, so folgt, dass freies Bromgas, wenn es in die feste Form übergeht, sein Aequivalentgewicht auf ein Viertel reducirt und dabei seine thermische Zusammengesetztheit aufgiebt. Dass

---

angenommene Aequivalentgewicht irgend eines Gases, so wäre für alle Gase ohne Unterschied

$$ac = \frac{2(2-k)P}{3(k-1)} \quad \text{und} \quad \alpha\,(s-c) = \frac{4P}{3},$$

unter $P$ den Werth von $ac$ für die thermisch einfachen Gase und somit den Minimalwerth dieses Productes verstanden.

*Diese auffallend nahe Uebereinstimmung beider Gase beweist, dass die Anomalie ihrer spec. Wärmen nicht, wie man sonst anzunehmen pflegt, von ihrer Abweichung vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze herrührt, welche gewiss für beide sehr ungleich, aber wohl für keines derselben entfernt so gross ist, als jene Annahme erfordern würde.

übrigens ein Körper auch ohne Veränderung seines Aequivalentgewichtes eine thermische Zusammensetzung seiner Atome aufgeben oder annehmen kann, zeigt die thermische Einfachheit des Chlorwasserstoffgases gegenüber der thermischen Zusammengesetztheit des Chlorgases.

Vf. hat auf die hier berührten einfachen Zahlenverhältnisse und merkwürdigen Uebereinstimmungen, welche schwerlich blosse Spiele des Zufalles sind, bereits früher im Zusammenhange mit einer neuen Hypothese über die Körperwärme aufmerksam zu machen versucht; sie sind vermuthlich wegen dieses Connexes bisher übersehen worden und dürften nun, als Folgerungen aus der gegenwärtig fast allgemein adoptirten Erklärung des Gasdruckes erscheinend, vielleicht eher Aussicht haben, Beachtung zu finden. (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. 1874. 413.)

## Kleine Mittheilungen.

**Retouchirfirniss für Negative**; von D. VAN MONCKHOFEN. In eine gesättigte wässrige Auflösung von kohlensaurem Ammon giebt man gewöhnlichen Schellack in Blättern. Nach vierundzwanzig Stunden giesst man die klare Flüssigkeit ab und etwa gleich viel Wasser auf. Diese Mischung bringt man langsam zum Kochen, wobei man sie fortwährend mit einem Glasstab umrührt. So erhält man eine braune Schellacklösung; auf 100 Theile Wasser müssen ungefähr 8 Theile Schellack kommen. Sie darf nicht nach Ammoniak riechen. Das Negativ wird nach dem Waschen mit destillirtem Wasser übergossen, abtropfen gelassen und zweimal nach einander mit der Schellacklösung übergossen. Der Ueberzug ist nach dem Trocknen glänzend, fest und in Wasser unlöslich. Man retouchirt darauf mit dem Pinsel oder dem Bleistift drei bis viermal so rasch als auf Gummi. Sind viel Abzüge erforderlich, so firnisst man das retouchirte Negativ wie gewöhnlich. (Phot. Arch. 16. 79.)

**Tonbad in concentrirter Form**; von J. A SPENCER. Man löst 50 Grm. essigs. Natron in 100 Grm. kochendem Wasser und setzt hinzu: 50 Grm. dreiprocentiger Chlorgoldlösung, die man mit Ueberschuss von kohlensaurem Kalk versetzt hat. Nach dem Kaltwerden wird man 200 Cubik-Centimtr. Lösung haben; ist es weniger, so setzt man das fehlende Wasser hinzu. Diese Flüssigkeit lässt sich lange aufbewahren. Man giesst auf 10 Cubik-Centimtr. der Goldlösung 300 bis 400 Cubik-Centimtr. kochendes Wasser, und nach dem Kaltwerden ist das Goldbad fertig; besser wird es noch nach mehrtägigem Stehenlassen. Es ist vortheilhaft, gleich eine reichliche Menge Bad zu präpariren. Auf jeden in dem Bad getonten Papierbogen giebt man Abends 4 bis 6 Cubik-Centimtr. des concentrirten Bades zu. Am nächsten Tage ist das Bad dann wieder brauchbar. Das Bad bleibt sehr lange in gutem Zustande. (Phot. Arch. 16. 79.)

**Anwendung des sogen. mineralischen Indigo's (Molybdänblau) zur Echtfärbung der Seide**, von R. BÖTTGER. Das Molybdänblau besteht bekanntlich aus molybdäns. Molybdänoxyd, verbunden mit molybdäns. Zinnoxyd. Um damit Seide zu färben, imprägnirt man diese mit einer conc. Lösung von molybdäns. Ammoniak, lässt abtrocknen, bringt sie hierauf in ein lauwarmes salzs. Bad, und, ohne in Wasser abzuwaschen, in eine Auflösung von Zinnchlorür. Nach erfolgtem Aussüssen und Trocknen erscheint die so behandelte Seide, je nach der Anwendung einer conc. oder verdünnten Lösung von molybdäns. Ammoniak, intensiv dunkelblau oder hellblau in verschiedenen Abstufungen bis in ein schönes bläuliches Hellaschgrau übergehend. Das so dargestellte Molybdänblau zeichnet sich durch grosse Dauerhaftigkeit gegen Licht und Luft aus. (Jahresb. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1873/74. 24.)

**Ueber die Gewinnung des sogen. Guignet'schen oder Smaragd-Grüns**, von R. BÖTTGER. Dieses Pigment, an Farbe und Feuer dem Schweinfurter Grün sehr nahe stehend und dabei nicht giftig, ist ein auf eine eigenthümliche Weise bereitetes Chromoxydhydrat. Man gewinnt dasselbe im Grossen sehr leicht, indem man in einem eigens dazu construirten Flammofen auf dem Herde, bei Dunkelrothglühhitze ein Gemenge von 3 Thln. Borsäure und 1 Thl. doppelt chroms. Kali zusammenschmilzt. Die Masse bläht sich dabei auf, entwickelt viel Sauerstoffgas und verwandelt sich schliesslich in eine schön grüne Doppelverbindung von borsaurem Chromoxydkali. Diese wird dann durch mehrmaliges Auswaschen mit siedendem Wasser in Chromoxydhydrat und unauflösliches borsaures Kali zersetzt. Nach gehörigem Auswaschen und aufs Feinste zerrieben, erscheint nunmehr dieses Chromoxyd in schönster Farbennüance, deckt gut, ist luft- und lichtbeständig und wird nur von siedenden concentrirten Säuren angegriffen. Im Kleinen lässt sich dieses Grün auch recht gut in Porzellantiegeln bereiten. (Jahresb. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1873/74. 25.)

**Bericht über Chemikalien und Droguen** von Gehe u. Co. Was die Metalle anlangt, so ist der Preis des *Quecksilbers* von dem Hause Rothschild in London, welches diesen Artikel fortwährend monopolisirt, vom Juli 1874 an, wo er noch 19 £ pro Flasche von 76 Pfd. engl. betrug, unausgesetzt bis auf 25 £ erhöht worden, welchen höchsten Punkt es im November erreichte. Bei beschränkten Vorräthen und zurückgehaltenen Zufuhren, neben starker Frage für die südamerikanischen Silbergruben und bei den periodischen Weigerungen Rothschild's überhaupt Preise zu nennen, um dann plötzlich auf besonderes Andrängen nur wenige Flaschen Quecksilber abzugeben, gelang es dem „Baron", den Werth des Artikels bis auf den genannten sehr hohen Preis von 25 £ zu bringen (gegen 7 £ noch im Jahr 1870). Von österreichischem Quecksilber kamen nur kleine Pöstchen an den Markt und diese, sowie einige Zufuhren, welche von Borneo nach London gelangten, blieben ohne Einfluss auf den Preis. Nach Ankunft der neuen Partien Rothschild's, welche schon Ende Novbr. in Höhe von 2800 Flaschen und Anfang Decbr. in Höhe von 2800 Flaschen eintrafen, hielt derselbe längere Zeit die Notirung von 25 £ fest. Auf Zurückhaltung der Käufer begann mit Jahresschluss der Rückgang auf 24 £ und bei fortwährend grossen Zufuhren von Spanien, die vom 1. Jan. bis zum 20. März d. J. bereits 16000 Flaschen erreicht hatten, ging es in raschen Sprüngen herab, bis Mitte März der Preis von 19 £ mit einem Male auf 16 £, Ende März sogar auf 15 £ geworfen wurde. Dass bei einem solchen Gebahren selbst den vorsichtigsten Käufern starke Verluste am Metall wie an den Präparaten erwachsen mussten, liegt auf der Hand. Es bleibt auch ferner ganz unmöglich, Meinungen über den weiteren Preisgang dieses wichtigen Artikels aufzustellen. Sollte z. B. dies nur eine Operation des „Barons" sein, um seinen nächsten Contractpreis mit der spanischen Regierung niedriger zu gestalten, so könnte nach Erreichung dieses Zweckes seine Preisforderung rasch wieder von ihm erhöht werden. Die californische Quecksilberproduction ist noch immer, weil nicht einmal genügend für den amerikanischen Bedarf, ohne Einfluss auf den diesseitigen Werthstand.

In Bezug auf *Zinn* wird erwähnt, dass Billiton-Zinn jetzt reiner als früher geliefert und dem Banca gleich geschätzt, bei dem etwas billigeren Preise ihm selbst vorgezogen wird. —

Während das Bild des Handels der sogen. *Alkaligruppe*, Soda, doppeltkohlensaures Natron und Aetznatron, im J. 1874 auf dem englischen Markte sich ungefähr so aufrollt: Preisfall von Monat zu Monat trotz der sich gleichbleibenden Nachfrage für heimischen Verbrauch wie für Ausfuhr, stete Hoffnung der Fabrikanten und Händler auf Verbesserung der Lage, Ansammlung des Vorrathes und zuletzt Nothverkäufe, hat das neue Jahr zwar ebenfalls mit sehr niedrigen Preisen eingesetzt, allein einzelne Notirungen sind bereits wieder höher und fester, weil die Fabrikanten, nicht engagirt in weit aussehenden Contracten, schon längst die Fabrication schwach betrieben, so dass ihnen jetzt sogar die Arbeitssperre fast willkommen zu sein schien, um mit deren Hülfe wieder höhere Preise durchzusetzen; wie weit dies gelingt, wird die Zukunft zeigen. Dass in der That der Export i. J. 1874 dem 1873 der Menge nach nicht und nur dem Werthe nach nachsteht, beweisen die nachfolgenden Ziffern. Die Totalausfuhr Grossbritanniens an Alkali betrug:

| | Quantität | | Werth | |
|---|---|---|---|---|
| | 1873 | 1874 | 1873 | 1874 |
| Cwt. | 4,754425 | 5,010997 | £ 2,929000 | 2,602428 |

An dieser nahm Deutschland Theil mit

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cwt. | 828854 | 814674 | £ 421921 | 341853. |

Dies ergiebt bei der Ausfuhr nach Deutschland ein Sinken der Preise um 15 p. c. Wegen vermehrter Frage nach Aetznatron haben die Fabriken ihre Production ausgedehnt. Die verschiedenartige Verwendung dieses wichtigen Stoffes fast täglich allerorts mehr Fuss. In der Sodafabrication suchten zwei neue Erfindungen die alte Leblanc'sche Methode zu verdrängen. Die eine, Hargreave's Verfahren, Zersetzung des Kochsalzes durch schweflige Säure und heisse Luft, soll sich bewähren; die andere, Himmelmann's Ammoniakverfahren, auf Wechselzersetzung beruhend, ist dagegen von zwei englischen Fabriken, die sie eingeführt hatten, schon wieder aufgegeben. — Das *Chlorbarium*, als Mittel gegen Kesselstein, hat entschiedene Abneigung gefunden, weil der Kesselstein aus mit Baryt versetztem Speisewasser in der That härter ist und fester am Bleche ansitzt als der Absatz aus dem nur kalkhaltigen Wasser. — Unter dem Drucke der niedrigen Preise des californischen *Borax* haben auch die englischen Boraxfabrikanten sich zu abermaliger Reduction ihrer Preise entschliessen müssen, welche Ende December von 66 auf 58 sh. erfolgte. Nach dem „San Francisco Commercial Herald" ermässigen sich die ursprünglichen Ideen eines unerschöpflichen Boraxlagers in Nevada doch sehr, da Vieles, was man da erst für Borax gehalten, als aus anderen Salzen, Magnesia etc. bestehend befunden wurde und nicht die Kosten des Abbaues lohnt. Durch Verständigung unter den Grubenbesitzern soll fernerer Entwerthung vorgebeugt werden. Die jährliche Production in jenen Küstenstrichen des stillen Oceans wird auf ca. 2000 Tons jährlich geschätzt. — Unter dem Drucke einer beträchtlichen Ueberproduction hat das *Brom* abermals bedeutende Baisse erfahren. Der Schwerpunkt des Marktes für diesen Stoff ist nicht mehr Europa, sondern Nordamerika, wo die Production im J. 1873 das schon bedeutende Quantum von 62500 Kil. erreichte, während die Stassfurter Production nur 20000 Kil. betrug und die gesammte englische u.

französische Fabrication auf höchstens 20000 Kil. geschätzt wird. Nach den französischen Handelsausweisen zu schliessen, muss übrigens die französische Production jetzt sehr zurückstehen; sie deckt bei Weitem nicht den inländischen Bedarf. Es blieb vielmehr (neben einer ganz unbedeutenden Ausfuhr) ein beträchtliches Quantum aus dem Auslande, vornehmlich aus Deutschland, zu decken, dessen Production zur Hälfte auf den französischen Bedarf zu rechnen wäre. Frankreich importirte nämlich im J. 1871: 1881, 1872: 16902, 1873: 12774 Kil. netto, davon 1872: 14269, 1873: 10521 Kil. aus Deutschland. So beträchtliche Quantitäten ist die Medicin nicht im Stande zu verwenden. Die Bromfabrikanten bemühen sich daher unausgesetzt um Absatzkanäle in der Industrie, besonders für das Anilinviolet nach dem Hoffmann'schen Patente, was indess auch mit dem Brommethyl statt des Jodäthyl nicht recht gelingen will. Von Amerika wird nun berichtet, dass mehrere Fabriken die Bromproduction wegen Unrentablität eingestellt hätten. An der Wahrheit dieser Nachricht dürfte indess zu zweifeln sein, da bekanntlich die amerikanischen Fabrikanten ihre Arbeit ausschliesslich und direct nur auf Brom richten und die Nebenproducte nicht beachten. So lange nun nicht neue Absatzwege für Brom gefunden werden, muss der Artikel billiger werden, da nur die Arbeitslöhne, nicht die Materialien, beachtenswerthe Ziffern bei der Calculation stellen. — Nach einer Stille des Geschäftsganges des *Jod*, die auch mit allmäligen Weichen der Preise verbunden gewesen, wurde im Februar die Nachricht verbreitet, dass die Zufuhren des Peru-Jods quantitativ abfielen, was genügte, um den Artikel von seinem bis dahin gehabten Preise von $7^1/_2$ d. auf 9 d. pro Unze im Londoner Markte zu treiben, aber bereits Mitte März hatte sich die Aufregung in Jod wieder gelegt. Mag sein, dass in den letzten Monaten die Zufuhren von Peru-Jod etwas geringer gewesen sind, dass wirklich die Tarapaca-Fabrik nicht arbeitete: Thatsache bleibt, dass die Jodindustrie in jenen Salpeterdistricten mit leichter Mühe genügend zu erweitern ist, um den dermaligen Weltbedarf zu decken. Wir sagen ausdrücklich den „dermaligen" Bedarf, denn seit in der Anilin-Violet-Industrie das Jod nicht mehr nothwendig ist und seine Verwendung dazu bedeutend eingeschränkt wurde, hat der Jodverbrauch beträchtlichen Ausfall erlitten. Um nun nicht den Artikel auf den früheren Preisstand von ca. 4 d. pro oz. (vor dem Aufschlusse des Stassfurter Chlorkaliumlagers) herabkommen zu lassen, scheinen sich die grossen schottischen Fabrikanten und das Londoner Bankhaus, welches den Import des Peru-Jod hat, über einen festzuhaltenden gewissen Preisstand geeinigt zu haben, wobei auch die französischen Jodfabrikanten in's Interesse gezogen worden sein mögen, weil diese ihre Production pro 1875, ca. 2400 Kil. Rohjod, á 24,50 Frcs. verschlossen. Die beiden Fabriken in Norwegen, in Christiansund und in Drontheim, sind wegen Unrentablität geschlossen worden, nachdem auch die Ungunst der Witterung im vorigen Sommer eine Kelp-Ernte an den norwegischen Küsten unmöglich gemacht hatte. Eine weitere Steigerung des Artikels ist bei jetziger Sachlage für zweifelhaft zu halten.

Während der Absatz der technischen Producte am meisten von der Ungunst der Zeit zu leiden hatte, machte das *Albumin* eine Ausnahme; nachdem der Preis des Ei-Albumins, dieses wichtigen Hülfsstoffes in der Musselin-Druckerei, lange unter den Herstellungskosten verkehrt hatte, weil enorme Vorräthe in zweiter Hand sich in den wenig bedürfenden Markt drängten, ist der Preis jetzt wesentlich höher und fest u. Waare ist schwer erhältlich. Soweit zu beurtheilen, scheint ein Herabgehen der Preise in der nächsten Haupterzeugungsperiode, April bis Juli, nicht bevorzustehen, da selbst Fabriken des fernen Osten mit Lieferungsaufträgen für den Sommer schon völlig besetzt sind. Frankreich consumirt seine Production selbst; in Portugal und Spanien, von wo nur zeitweilig Pöstchen in den Markt kommen, ist die Fabrication nicht von Bedeutung. Auch Blutalbumin ist sehr begehrt und höher; der Production dieses Stoffes werden in Südeuropa, von wo sonst ansehnliche Mengen bezogen wurden, aus allgemeinen Gesundheitsrücksichten Schwierigkeiten in den Weg gelegt. Im Grunde enthält jeder Centralschlachthof einer grossen Stadt die Bedingung zu einer Blutalbuminfabrik, aber die Leiter solcher Anstalten sind selten industriös genug, die Fabrication sachgemäss in die Hand zu nehmen. Dies erklärt das Zurückbleiben der Production gegen die Zunahme des Verbrauches und die jetzige Unzulänglichkeit der Vorräthe. — Der Preisaufschlag, den die *Anilinfarben*, besonders die rothen, im Herbste vor. J. wegen der Benzolconjunctur erfuhren, ist durch den Rückgang und die allgemeine Flaue fast wieder ausgeglichen. In der Fabrication des Violet hat das Verlassen der Methode des Hoffmann'schen Patentes, des Jodäthylweges, eine eben solche Revolution zur Folge gehabt, wie im Preisgange des Jod selbst. Nachdem nämlich durch den Krieg 1870/71 das Geheimniss der Methode der Methylirung des Anilin mittels salpetrigsaurem Methyloxyd (das Poirrier und Chappat'sche Patent) nach Basel transpirirt war, haben mit dieser Zeit sämmtliche deutsche Fabriken (bis auf eine) sich bewogen gefunden, statt des Aethylviolet Methylviolet, weil wesentlich billiger, zu produciren, obgleich nicht zu leugnen ist, dass das Aethylviolet sich beim Färben ausgiebiger erweist. Die blauen Nuancen werden durch Digestion im Autoclaven mit Nitrobenzid, die rothen ebenso mit Fuchsinviolet erreicht.

(Schluss in nächster Nr.)

# Technische Notizen.

**Die sogen. Schlackenwolle,** nach MEIDINGER. Dieselbe ist bekanntlich eine seit Kurzem von mehreren Eisenhütten (K. Marienhütte bei Zwickau, Georg-Marienhütte bei Osnabrück etc.) in den Handel gebrachte lockere, feinster Naturbaumwolle täuschend ähnliche Substanz,* die durch Einleiten von Dampf in einem Strahle flüssiger Schlacke dargestellt wird und neben vollkommener Unverbrennlichkeit und Unveränderlichkeit durch Wasser etc. die Eigenschaft eines sehr schlechten Wärmeleiters besitzt, wodurch sie sich zu mancherlei Verwendungen geeignet macht. MEIDINGER beschreibt in der Bad. Gewerbeztg. zwei Muster, das eine von der Georg-Marienhütte bei Osnabrück, das andere von M. ROSE u. Co. in Mannheim, als Vertreter der Fr. Krupp'schen Werke. Das erstere Fabrikat ist graulich von Farbe, das letztere rein weiss. Beide Muster enthalten noch zahlreiche feine Glaskügelchen, die bei dem ersteren durch schwärzlichen Farbenton sich deutlich hervorheben; bei dem weissen Muster sind sie infolge schwach gelblichen Tones kaum sichtbar, geben sich aber sofort durch das Gefühl zu erkennen und fallen, wie auch bei dem anderen Muster, durch Schütteln heraus. Bei dem grauen Muster scheinen die Fasern im Allgemeinen grössere Länge zu besitzen, wenigstens ist der Widerstand beim Auseinanderziehen einer Probe grösser. Bei beiden Mustern fanden sich Fasern von 5 Cmtr. Länge, die meisten sind jedoch viel kleiner. Das weisse Muster enthält eine grosse Menge feinstes Pulver, welches beim Angreifen einer Probe in die Poren der Hand dringt und ein unangenehmes brennendes Gefühl erzeugt. Vielleicht bildet sich solches Pulver überhaupt bei der Erzeugung der Substanz und ist solches bei dem grauen Muster durch Schütteln entfernt. Es könnte übrigens auch sein, dass die Substanzen verschiedene Sprödigkeit besitzen und dass das weisse Muster brüchiger ist als das graue. Beim Zusammendrücken eines Bällchens in der Hand entsteht jedes Mal ein knirschendes Geräusch (wahrscheinlich vom Brechen der Fasern, vielleicht auch von ihrer Reibung); dieses Geräusch ist bei dem weissen Musterstücke grösser als bei dem grauen und ist die Staubbildung dabei sehr vermehrt, auch ballt sich das weisse Muster dabei fester zusammen.

Beide Muster haben, schwach zusammengedrückt, wie es die Verwendung erheischt, ein nahe gleiches spec. Gew. von 0,1 bis 0,12. Die Masse ist zwar nicht hygroskopisch, aber zwischen ihren feinen Fasern vermag sie doch eine grosse Menge Wasser, und zwar etwa ihr 6 faches Gewicht, einzuschliessen und festzuhalten; das Austrocknen geht dann nur sehr langsam, weil blos von der Oberfläche aus, vor sich und weil die Wassermenge verhältnissmässig so sehr gross ist; ein mit Wasser getränkter Schlackenwollbausch stellt fast einen massiven Wasserklumpen vor. (Spreu, bei nahe gleichem spec. Gew., hält blos das doppelte Gewicht Wasser zurück; Baumwolle u. Wolle nehmen infolge oberflächlichen Fettstoffes kein Wasser auf; wird bei Baumwolle der Fettstoff entfernt, so verhält sie sich ungefähr wie die Schlackenwolle.)

Die Leitungsfähigkeit für die Wärme wird bei der Schlackenwolle ebenso gering sein, wie bei den anderen schlechtesten Wärmeleitern, Wolle, Baumwolle etc. Ein Päckchen, auf die Hand gelegt, ruft sofort das Gefühl von Wärme hervor, da die Wärmeabgabe an die Umgebung dadurch gehindert wird, die Oberfläche der Haut dadurch also wärmer wird als im unbedeckten Zustande. Die Masse wird empfohlen zum Umhüllen von Dampf- und Windleitungen, Dampfcylindern, Reservoirs, als Stopfmaterial für Isolirwände in Wohnungen, Lazarethen, ferner zu Filtrirwerken in Laboratorien und chemischen Fabriken. Zur Umhüllung von Rohrleitungen wird nach Anweisung der Fabrikanten die Schlackenwolle in etwa 1000 C.-C. grossen Stücken an das Rohr so hoch angelegt, wie dies durch ruhigen Druck der Hand ohne Schlagen möglich ist. Eine Lage von 8 Cmtr. Dicke genügt für die weitesten Rohre und wird die Wolle, auf dieses Maass zusammengedrückt, mit Bindfaden oder Draht so fest umwunden, dass sie an dem zu umwickelnden Körper halten bleibt. Nachdem $1^1/_2$ bis 2 Mtr. einer Rohrleitung auf diese Weise eingehüllt sind, wird das Ganze in grobes Packleinen eingenäht und dieses dann zum Schutze gegen Eindringen von Wasser zweckmässig mit Theer angestrichen. (Nasse Schlackenwolle ist ein viel besserer Wärmeleiter als die trockne Substanz, ähnlich wie bei allen anderen schlechten Wärmeleitern.) Für 1 Quadratmtr. Fläche, auf diese Weise eingehüllt, sind etwa 4 Kil. Wolle erforderlich. Bei einem derartig eingehüllten Dampfrohre oder Cylinder ist Wärme aussen kaum fühlbar. Die Schlackenwolle scheint auch ein sehr geeignetes Material zum Ausfüllen der feuerfesten Cassenschränke; sie ist um Vieles leichter als Asche und hält den Durchgang der Wärme noch etwas besser ab. Die Georg-Marienhütte in Osnabrück verkauft die Schlackenwolle in kleineren Partien zu 6 Mk. pro 50 Kil., bei Partien von 2500 Kil zu 4,5 Mk. pro 50 Kil. (Deutsche Ind.-Ztg. 1875. 146.)

*Der Unterschied besteht blos darin, dass die Fasern gerade, nicht gekräuselt sind, dass die Fasern Glanz haben und dass die Masse sich weniger zart anfühlt wie die Wolle.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Aug 27

№ 30. **Chemisches** 28. Juli 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Chemische Vorgänge beim Schmelzen des Glassatzes, von O. Schott. — Kleine Mittheilungen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**Berthelot,** Beschreibung verschiedener *Apparate*, welche bei *calorimetrischen Bestimmungen* benutzt werden. (Ann. Chim. Phys. [5] 5. 5.)

**Wernicke,** Ueber die *Absorption und Brechung des Lichtes* in metallisch undurchsichtigen Körpern. (Pogg. Ann. 155. 87.)

**J. N. Lockyer,** *Spektroskopische Notizen*: Ueber den Beweis von *Veränderungen in der Molecularstructur der Dämpfe*. Ueber die *Molecularstructur der Dämpfe* in Bezug auf ihre Dichtigkeit. (Pogg. Ann. 155. 136.)

**P. Glan,** Ueber die *Phasenveränderung des Lichtes* bei der Reflexion an Glas. (Pogg. Ann. 155. 1.)

**A. Overbeck,** Ueber den *elektrischen Leitungswiderstand der Luft*. (Poggend. Ann. 155. 80.)

**H. Buff,** Ueber die *Temperaturveränderungen, welche beim Uebergange des elektrischen Stromes* von einem Metalle zum anderen hervortreten. (Pogg. Ann. 155. 96.)

**R. Thalen,** Ueber die *isodynamischen Flächen* um einen lothrechten Magnetstab und Anwendung derselben bei einer auf magnetische Messungen begründeten Untersuchung von Eisenerzlagern. (Pogg. Ann. 155. 117.)

**F. Fuchs,** Ueber ein Verfahren zur *Nachweisung der Extraströme* auf elektroskopischem Wege. (Pogg. Ann. 155. 69.)

### 2. Allgemeine Chemie.

**L. Pfaundler,** Bemerkungen zu der Abhandlung von Hübner und Wiesinger: „Ueber die *Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren Säure*“ (C.-Bl. 1875. 322). In Bezug auf diese Abhandlung bemerkt Vf., dass er den Resultaten derselben vollkommen zustimme, die Frage aber für vollkommen aufgeklärt halte. Er verweist auf seine Abhandlungen: „Beiträge zur chem. Statik“ (Pogg. Ann. 131. 55) und „Der Kampf um's Dasein unter den Molekülen etc.“ (Pogg. Ann. Jubelbd. 182; C.-Bl. 1874. 284). Die von ihm gegebene Erklärung des Vorganges verlangt nicht, dass jedes Mal jede schwache Säure die stärkere theilweise austreiben müsse, dass also, wie H. und W. Berthollet's Ansicht definiren, „unter allen Umständen alle denkbaren Verbindungen der Bestandtheile“ entstehen, sondern, dass nach seiner Theorie auch als Grenzfall die Unzersetzlichkeit vorkommen kann, wenn nämlich die herrschende Temperatur unter der Minimalumsetzungstemperatur liegt. Auf einen Punkt macht Vf. noch speciell aufmerksam. Angenommen, die Einwirkung der schwächeren Säure auf das Salz der stärkeren habe in der wässerigen Lösung stattgefunden. Würde nun durch ein anderes Lösungsmittel nur die ausgeschiedene stärkere Säure weggenommen, so müsste nach seiner Theorie die Zersetzung weiter gehen. Umgekehrt, würde nur die überschüssig gebliebene schwächere Säure weggenommen, so müsste die Reaction rückwarts gehen. Das Eine oder das Andere kann nun auch dann

eintreten, wenn das Lösungsmittel zwar von beiden Säuren aufnimmt, jedoch nicht gerade in solchem Verhältnisse, dass sich die nach dem jedesmaligen Ausschütteln rückbleibenden Säuremengen in ihrer Reaction das Gleichgewicht halten. Es wäre ein besonderer Zufall, wenn man letzteres Verhältniss gerade treffen würde. Es kommen dabei die relativen Löslichkeiten der beiden Säuren in beiden Lösungsmitteln (Wasser u. Chloroform oder Benzol) in's Spiel. Daraus folgt, dass man nicht erwarten darf, dass die nach dieser Methode gefundenen Zahlenverhältnisse mit denjenigen übereinstimmen, welche die Vorgänge in der wässerigen Lösung darstellen. Ja es kann das gefundene Verhältniss schon dadurch ein wenig verschieden ausfallen, dass man einmal mit kleinen, mehrfach wiederholten Quantitäten, ein anderes Mal gleich Anfangs mit grossen Quantitäten des Lösungsmittels ausschüttelt. (Ber. Chem. Ges. 8. 653.)

**H. Hübner,** Bemerkung zu der obigen Bemerkung von Pfaundler. Vf. hält diese Frage noch keineswegs für vollkommen entschieden u. erklärt, wenigstens erscheinen ihm die vorliegenden Versuche noch lange nicht ausreichend, um eine Schlussfolgerung aus derselben abzuleiten. Er u. Wiesinger haben sich daher nicht bestrebt, eine grosse Zahl von Versuchen unter einen Gesichtspunkt zusammenzufassen, sondern beabsichtigten nur einige Beobachtungen den vorhandenen hinzuzufügen, die zu einer sicheren Beurtheilung der betreffenden Frage führen können. (Ber. Chem. Ges. 8. 806.)

**Setschenoff,** Ueber die *Absorption der Kohlensäure durch Lösungen der Natriumsalze.* Vf. theilt die Salze hinsichtlich ihres Verhaltens zu Kohlensäure in zwei Gruppen. Die Salze der ersten Gruppe verhalten sich indifferent zu Kohlensäure (z. B. NaCl), die zweite Gruppe hingegen enthält Salze, welche die Kohlensäure chemisch binden (z. B. $Na_2CO_3$). Bei indifferenten Salzlösungen findet man, dass mit zunehmender Concentration die Lösung des Gases abnimmt und die Absorption überhaupt nach dem Dalton'schen Gesetze erfolgt. Im anderen Falle wächst die absorbirte Menge Kohlensäure mit zunehmender Concentration der Lösungen. Eine Abweichung vom Gesetze Daltons findet darin Statt, dass diese Grösse langsamer wächst als der Druck. Diese Regeln erfahren jedoch mannigfache Abänderungen. Die Kohlensäure wird chemisch gebunden von folgenden Natriumsalzen, die nach abnehmendem Absorptionsvermögen hier aufgeführt sind: neutrales Natriumcarbonat, neutrales Natriumphosphat, Natriumborat, neutrales Natriumcitrat, neutrales Natriumoxalat. Das letztere Salz bildet einen Uebergang zur anderen Gruppe, indem hier die Lösung der Kohlensäure von der Concentration der Flüssigkeit fast unabhängig ist. Vf. veranschaulicht die Absorption von Kohlensäure in Lösungen verschiedener Concentrationen durch Curven und kommt zu folgenden Resultaten. Jede Curve eines die Kohlensäure chemisch bindenden Salzes geht aus zwei anderen Curven hervor, von denen eine den Gang der chemischen Absorption der Kohlensäure angiebt, die andere die Absorption nach dem Gesetze Daltons. Ueberall wo die Kohlensäure von Salzlösungen bis zur Bildung von Dicarbonat absorbirt wird (für $Na_2CO_3$), muss die Absorptionscurve eine gerade aufsteigende sein. Bei den anderen Salzen muss mit Verstärkung der Concentration der Salzlösungen die Curve aufsteigend sein und wird eine mehr oder weniger ausgebildete Form haben. Die Absorptionscurve der indifferenten Salze muss sich mehr oder weniger nach unten richten. $NH_4NO_3$ u. $NH_4Cl$ haben sehr abschüssige Curven. Diese Lösungen binden die Kohlensäure nach dem Dalton'schen Gesetze. Beim Auflösen dieser Salze in Wasser werden grosse Mengen Wärme gebunden, was bekanntlich in Verbindung steht mit ihrer Dissociation, und diese Eigenschaft besagter Salze erklärt auch die bedeutende Kohlensäureabsorption derselben. (Ber. Chem. Ges. 8. 694.)

**A. Potilizin,** Untersuchungen über das *gegenseitige Verdrängen der Haloide* und die dabei in Wirkung tretenden Massen. (Ber. Chem. Ges. 8. 766; C.-Bl. 1874. 402.)

## 4. Organische Chemie.

**Lebedew,** Ueber die. *Polymerisirung des Amylens.* Das von Flavitzki erhaltene, bei 25° siedende Amylen wurde in Schwefelsäure gelöst, aus dieser Lösung schied sich ein Diamylen ab, das alle Eigenschaften des gewöhnlichen Diamylens hatte. Die Identität wurde nicht nur durch die physikalischen Eigenschaften nachgewiesen, sondern auch durch die Darstellung der Amethensäure Schneider's mit demselben. (Ber. Chem. Ges. 8. 767.)

**N. Jazukowitsch,** Ueber die *Wirkung von Sauerstoff auf Steinkohle und Paraffin.* Beim Trocknen der Steinkohle bei 120° beobachtet man häufig eine Zunahme des Gewichtes. Diese Erscheinung erklärt Vf. durch eine Verbindung der in der Kohle enthaltenen Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff. Um diese Behauptung zu bekräftigen, hat er Paraffin längere Zeit dem Einflusse von Luft oder Sauerstoff bei 120° ausgesetzt und gefunden, dass der Sauerstoff absorbirt wird. (Ber. Chem. Ges. 8. 768.)

**E. Erlenmeyer und O. Sigel,** Ueber die *Hydroxycaprylsäure (Octylactinsäure)* und deren Nitril und Amid. Die Vff. beschreiben die Darstellung u. Eigenschaften dieser bereits früher (C.-Bl. 1874. 391) erwähnten Säure genauer. Die Formel ist $C_8H_{16}O_3$. Die Säure krystallisirt in grossen, farblosen, fettig anzufühlenden Platten von unbestimmbarer

Form, die sich wie Seife schneiden lassen. Sie schmilzt bei 69,5°. In Wasser sinkt sie unter und löst sich darin sehr schwer. Schmilzt man sie unter Wasser, so nimmt sie Wasser auf und bildet damit ein nicht wieder erstarrendes Oel, das aber über Schwefelsäure unter Abgabe des Wassers wieder krystallisirt. In Alkohol und Aether ist sie leicht in jedem Verhältnisse löslich. Ihr Geschmack ist sauer und Anfangs kühlend, später scharf und etwas brennend, bei gewöhnlicher Temperatur ist sie geruchlos. Beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 120° spaltet sie sich sehr leicht in Oenanthol, das sich zum Theil polymerisirt, und in Ameisensäure, die zum Theil in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt. Mit Alkalien bildet sie lösliche Salze. Der Aether siedet bei 229—230° (715 Mmtr.). Ueber das Nitril und Amid dieser Säure ist ebenfalls bereits früher (C.-Bl. 1874. 658) berichtet. (Ann. Chem. **177**. 102.)

**E. Erlenmeyer** und **O. Sigel.** Ueber die Entstehungsweise der *Amidocaprylsäure*. (Ann. Chem. **177**. 111.)

**E. Schulze** und **A. Ulrich,** Ueber *Selenodiglykolsäure*. Wenn man auf eine alkoholische Lösung von monochloressigs. Ammonium Selenammonium einwirken lässt, so erhält man das Ammoniumsalz dieser Säure, deren Formel $Se<^{CH_2-COOH}_{CH_2-COOH}$ ist. Die Lösung desselben giebt mit Kupfersulphat einen blaugrünen krystallinischen Niederschlag von selenodiglykols. Kupfer, der bei der Versetzung mit $H_2S$ die freie Säure liefert. Sie krystallisirt aus der wässerigen Lösung in sehr schönen grossen, prismatischen, farblosen Krystallen, welche wasserfrei und luftbeständig sind. Das Amid der Selenodiglykolsäure, welches man leicht durch Umsetzung von Monochloracetamid mit Selenammonium erhalten kann, krystallisirt in glänzenden Prismen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. (Ber. Chem. Ges. **8**. 773.)

**W. Petrieff,** Erwiderung auf die Bemerkung VAN'T HOFF's des Vf's. Arbeit über *Dibrommalonsäure* betreffend. (Ber. Chem. Ges. **8**. 780.)

**H. Kaemmerer,** Ueber einige *Abkömmlinge der Citronsäure*: Hydrocitronsäure, Amidocitrontriamid, Monäthylcitronsäure. (Ber. Chem. Ges. **8**. 782.)

**N. Lubawin,** Ueber das *Glyoxalin* und über eine *neue Darstellungsart des Glyoxals*. Vf. hat die von DEBUS für das Glyoxalin aufgestellte Formel durch Analysen des oxalsauren Salzes und der freien Substanz bestätigt, ist aber geneigt, demselben das Molekül $C_6H_6N_4$ zu geben. Die Bildung desselben aus Glyoxal erklärt sich in Uebereinstimmung mit DEBUS dadurch, dass unter den Reactionsproducten des Ammoniaks auf Glyoxal Ameisensäure auftritt, die vom Vf. nachgewiesen wurde. — Bereitet man Glyoxal nach DEBUS, so ist es vortheilhafter, den Alkohol durch eine 50 proc. wässerige Lösung von Aldehyd zu ersetzen. In Cylindern von ¼ Liter Inhalt ist die Oxydation in einer Woche beendet. Das eingedampfte Product besteht hauptsächlich aus Glyoxal. Aus 100 Grm. Aldehyd erhält man 85—100 Grm. der umkrystallisirten Verbindung von Glyoxal aus Natriumdisulpit. (Ber. Chem. Ges. **8**. 768.)

**H. Kämmerer,** Ueber die Einwirkung der *Carbonsäure auf Aethylacetester*. Durch Einwirkung von Citronsäure entsteht: Monäthylcitronsäure und Triäthylcitronester (KRAUT-ZAIB); von Oxalsäure: Aethyloxalsäure und Aethyloxalester: Benzoësäure scheint selbst bei 180° ohne Einwirkung zu sein. (Ber. Chem. Ges. **8**. 737. 740.)

**O. Wallach,** Zur *Trennung der Aethylbasen mittels Oxaläther*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 760.)

**D. Pawlow,** Ueber *Darstellung der Ketone*. Vf. theilt mit, dass man bei der Darstellung der Ketone mittels zinkorganischer Verbindungen und den Chloranhydriden der organischen Säuren 2 Moleküle der letzteren auf 1 Molekül der ersteren nehmen kann. Die Bereitung der Ketone auf diesem Wege bestätigt die von SAYTZEFF und WAGNER gegebene Erklärung der Reaction zwischen den gebrauchten Substanzen. Die hochsiedenden ölartigen Producte, die sich nebenbei in geringer Menge bilden, sind Condensationsproducte der Ketone, die dem Mesityloxyde nahe zu stellen sind. So erhält man bei Einwirkung von Chlorvaleryl auf Zinkmethyl als Nebenproduct $C_{12}H_{22}O = 2\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\}CO-H_2O$, Siedep. 217° bis 219°. Wenn Chlorisobutyryl auf Zinkmethyl einwirkt, so erhält man ausser dem entsprechenden Alkohol und Keton $C_{10}H_{18}O = 2\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\}CO-H_2O$, Siedep. 190—192°. Diese Verbindungen sieht POTILIZIN als ungesättigte Ketone an. Fügt man zu denselben die Wasserstoffsäuren der Haloide, so erhält man $C_{12}H_{23}ClO$, $C_{10}H_{19}ClO$, $C_{12}H_{23}JO$ und $C_{10}H_{19}JO$. Die letzte Verbindung krystallisirt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 766.)

**Ebert,** Untersuchung eines *Leichenwachses*. Behufs Zerlegung des Säuregemisches frühere Versuche hatten schon die Abwesenheit von Glycerin im Untersuchungsobjecte ergethan) wurde mit Kali verseift (wobei 1 p. c. $NH_3$ entweicht und ein unlöslicher Rückstand von ca. 6 p. c. aus Geweben etc. bestehend, bleibt und hierauf die Methode der partiellen Fällung mit essigsaurer Magnesia angewendet. Es wurden so folgende Resultate erlangt. Die Hauptmasse bestand aus Palmitinsäure (mittlere Fractionen, Verbrennungen,

Analysen von Salzen und vom Aethyläther, sowie Schmelzpunktsbestimmungen gaben sehr genau die verlangten Zahlen); in bedeutend geringerer Menge war Margarinsäure vorhanden (1. Fraction). Obgleich diese Säure bisher nur durch Synthese erhalten wurde, glaubt Vf. doch, dass sie im Leichenwachse vorkommt, wenigstens wurde durch wiederholte fractionirte Fällung mit Magnesia der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure (59°, Hamm giebt 59,9° für Margarinsäure an) nicht verändert. Die durch Analysen gefundenen Werthe stimmten genau mit den von der Theorie verlangten. Aus der letzten Fraction, welche schon nicht mehr durch Magnesia, wohl aber durch essigsaures Blei fällbar war, wurde eine in nadelartigen, farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirende Säure erhalten, die bei 80° schmolz. Elementaranalysen, Silber- und Magnesiabestimmungen der betreffenden Salze führten zu der Formel $C_{17}H_{34}O_3$ = Oxymargarinsäure. Dieselbe ist in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich. Das Silbersalz bildet amorphe, lichtbeständige, weisse, beim Erhitzen auf 100° sich zersetzende Flocken, das Magnesiasalz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und kann daraus in harten Körnern krystallisirt erhalten werden. Die Prüfung auf Oelsäure (deren Bleisalz bekanntlich in Aether löslich ist) gab ein negatives Resultat. (Ber. Chem. Ges. 8. 775.)

**O. Fischer,** Ueber *Methylanthracen* und einige Verbindungen desselben. Durch Oxydation von Methylanthracen mit Chromsäure in Eisessiglösung wird nicht Methylanthrachinon, sondern Anthrachinoncarbonsäure erhalten (Weiler, C.-Bl. 1874. 675). Dagegen entsteht durch Oxydation mit Salpetersäure in alkoholischer Lösung Methylanthrachinon. $C_{15}H_{10}O_2$. Gelbe Krystalle, welche beim Sublimiren gelbliche, astförmig verzweigte Nadeln oder Blättchen liefern; Schmelzp. 162—163°; ziemlich leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol, aus diesen Lösungsmitteln sich krystallinisch oder in kleinen gelben Nädelchen abscheidend; liefert in Schwefelkohlenstofflösung, mit Brom erhitzt, eine gut krystallisirende Bromverbindung und, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure auf 250—270° erhitzt, mit kohlens. Baryt oder Kreide neutralisirt, die schwer löslichen Baryt- oder Kalksalze in viel Wasser löst, diese Lösungen mit kohlens. Kali versetzt, die filtrirte Lösung des Kalisalzes zur Trockne dampft und den Rückstand mit überschüssigem Kali bei 200° schmilzt, eine Schmelze, welche die Farbenerscheinungen der gewöhnlichen Alizarinschmelze zeigt. Durch Salzsäure erhält man das aus den Farbstoff in gelbbraunen Flocken, welche bei 200° in rothen Büschelchen sublimiren oder aus Alkohol und Aceton krystallinisch abgeschieden werden. Diese sind das *Methylalizarin*, $C_{15}H_{10}O_4$; in Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich, Schmelzp. 250—252°; färbt mit Eisen oder Thonerde gebeizte Baumwolle dem Alizarin sehr ähnlich, und steht auch seinem sonstigen Verhalten gemäss dem Alizarin sehr nahe. (Ber. Chem. Ges. 8. 675.)

**G. Barsilowsky,** Ueber ein *neues Azoderivat des Toluols*. Vf. hat schon früher (C.-Bl. 1874, 166) gefunden, dass bei der Oxydation des krystallinischen Toluidins durch übermangans. Kali sich ausser dem Azotoluol eine geringe Menge eines rothen Körpers bilde, der dieselbe empirische Zusammensetzung wie das Azotoluol besitzt. Diese Substanz kann besonders gut aus kochendem Benzol in rubinrothen Krystallen erhalten werden. Aus dieser Verbindung erhielt Verfasser das *Hydrazotoluol* und das *Trinitroazoxytoluol*. Die erstere Verbindung erhält man beim Behandeln des rothen Körpers mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in feuchtem Zustande an der Luft sehr bald röthet. Die Zusammensetzung ist $C_{14}H_{16}N_2$. Das Hydrazotoluol muss im luftfreien Raume getrocknet werden, es löst sich leicht in kochendem Alkohol, wenig in kaltem, und krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen. Die Krystalle müssen schnell von der Flüssigkeit getrennt werden, da sie sich sonst röthen, d. h. in Azotoluol zurück verwandelt werden. In trocknem Zustande ist das Hydrazotoluol ziemlich beständig, schmilzt bei 170—172°, röthet sich jedoch dabei. Erhitzt man die Azoverbindung mit rauchender concentrirter $HNO_3$, so erhält man das Trinitroazoxytoluol $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2O$, welches man beim Abdampfen der Salpetersäure in gelben Blättchen erhält, die nicht ohne Zersetzung schmelzen. (Ber. Chem. Ges. 8. 695.)

**H. Hübner** und **F. A. Grete,** Ueber *Metabromtoluol*. (Ber. Chem. Ges. 8. 565.)

**H. Hübner** und **H. Glassner,** *Parajodsulphitoluole*. (Ber. Chem. Ges. 8. 560.)

**J. Piccard,** Ueber *Dinitrokresole*. Vf. hat einen unter der Bezeichnung „Saffransurrogat" an einigen Orten der Schweiz zum Gelbfärben der Milch, der Butter und des Käses gebräuchlichen Farbstoff untersucht und daraus ein Dinitrokresol abgeschieden, welches jedenfalls identisch ist mit dem von Beilstein und Kreusler aus Xylol, von Martius und Wichelhaus aus Toluidin, von Wichelhaus aus dem belgischen Goldgelb und wahrscheinlich auch von Armstrong und Field aus Kresolsulphosäuren erhaltenen. Schmelzp. 83—84°. Zarte, graugelbliche Nadeln, die zu einer gelbbraunen Flüssigkeit schmelzen, mit Kalium schön dunkelrothe, mit Silber ebenfalls rothe und mit Barium gelbe schwer lösliche Salze liefernd. Ein zweites Dinitrokresol mit dem Schmelzp. 109—110°, welches nach Martius und Wichelhaus der Hauptbestandtheil des sogen. Victoriagelbs ist, konnte in dem Saffransurrogate nicht gefunden werden. Dagegen schied Vf. noch ein drittes, gelbe Salze bildendes, bei 86° schmelzendes Product ab, welches im reinen Zustande grosse, hell- und

reingelbe Nadeln bildet, die zu einer hochgelben Flüssigkeit schmelzen. (Ber. Chem. Ges. 8. 685.)

**H. Limpricht**, Ueber die *Nitrosulphobenzolsäuren*. (Ann. Chem. **177**. 60; C.-B. 1875. 325.)

**H. Limpricht** und **A. Berndsen**, Ueber die *Amidosulphobenzolsäuren*. (Ann. Chem. **177**. 79. 82. 98; C.-B. 1875. 325.)

**H. Limpricht**, Ueber *Bromsulphobenzolsäuren*. Die von dem Vf. vor Kurzem erwähnte vierte Bromsulphobenzolsäure (C.-Bl. 1875. 275) ist identisch mit der aus Sulphanilsäure entstehenden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 729.)

**E. Nölting**, Ueber *aromatische Sulphosäuren*. Es ist dem Vf. gelungen das Chlorid der Chlorbenzolsulphosäure (Schmelzp. 51°) durch Erhitzen mit $PCl_5$ glatt in Para-Dichlorbenzol (Schmelzp. 53°, Sp. 172°) überzuführen. Durch Behandeln der Diazobenzolsulphosäure mit HCl erhielt er dieselbe Chlorbenzolsulphosäure, die aus $H_2SO_4$ und Monochlorbenzol entsteht. Nach Limpricht könnte aus Diazobenzolsulphosäure mit HBr eine vierte Brombenzolsulphosäure entstehen; Vf. hat nun gefunden, dass die unter diesen Bedingungen entstehende Säure mit der aus Brombenzol und rauchender Schwefelsäure erhaltenen identisch ist, dass demnach die vierte isomere Brombenzolsulphosäure nicht existirt, was Limpricht seither (s. o.) auch constatirt hat. (Ber. Chem. Ges. **8**. 819.)

**E. Nölting**, Ueber *Isobrombenzolsulphosäure*. Diese schon von Garrick und Wölz beschriebene Säure hat Vf. von Neuem untersucht, und gefunden, dass dieselbe wirklich von der vorherigen verschieden und mit der von Limpricht und Berndsen aus Nitrobenzolsulphosäure durch Amidiren, Diazotiren etc. erhaltenen Säure identisch ist. In Gemeinschaft mit **A. Plawski** erhielt er dieselbe Säure aus $C_6H_5SO_3Ag$ durch Behandeln mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur. Aus $C_6H_4BrSO_3Ag$ und Brom erhielten Nölting und Plawski eine neue Dibrombenzolsulphosäure. (Ber. Chem. Ges. **8**. 819.)

**E. Nölting** und **C. Schöller**, Ueber *Amidobrombenzolsulphosäure*. Aus Parabromanilin (Schmelzp. 63°) erhielten die Vff. eine Amidobrombenzolsulphosäure, welche beim Behandeln mit Bromwasser glatt in gewöhnliches Tribromanilin (Schmelzp. 119°) übergeht. (Ber. Chem. Ges. **8**. 819.)

**H. Hassenpflug**, Ueber die *Oxydation des Nitrobenzols*. Durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure erhielt Vf. eine Säure von der Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure, welche mit Alkalien leicht lösliche Salze bildet und die Kohlensäure aus ihren Alkaliverbindungen austreibt. Sie krystallisirt in grossen schillernden Blättern und scheint ihrer Löslichkeit in Wasser zufolge mit keiner der bekannten Nitrobenzoësäuren identisch zu sein, obwohl ihr Schmelzpunkt (234°) demjenigen der Paranitrobenzoësäure (240°) sehr nahe kommt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 712.)

**E. Wroblewsky**, Zur Kenntniss der *Benzolderivate*. Acetometabromparatoluidin wurde nitrirt und die Acetylgruppe entfernt. Das erhaltene Bromnitrotoluidin wurde in Bromnitrotoluol verwandelt, welches bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Bromtoluidin gab. Darauf wurde Brom durch H ersetzt und man erhielt dann Metatoluidin. Dieses Metatoluidin wurde in Metabromtoluol verwandelt und letzteres zu einer bei 154° schmelzenden Säure oxydirt. Auf diese Weise sind die Bromtoluole von folgender Structur erhalten worden: 1:3 und 1:5, die beide vollständig identisch sind. Diese Thatsache bestätigt die Theorie Kekulé's über die Structur der Benzolderivate. (Ber. Chem. Ges. **8**. 694.)

**H. Salkowski**, Ueber *Nitrobenzoësäure*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 636.)

**H. Hübner** u. **H. Glassner**, *Parajodbenzoësäure* u. Abkömmlinge. (Ber. Ch. Ges. **8**. 562.)

**H. Hübner** und **A. Burghard**, Ueber *Dibrombenzoësäuren*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 558.)

**Colombo** und **Spica**, Ueber einige *α-Toluylderivate*. Wenn man eine alkoholische Lösung von α-Tolunitrol $C_6H_5.CH_2.CN$ (aus Chlorbenzyl und Cyankalium dargestellt) mit Schwefelwasserstoff sättigt, so erhält man auf Zusatz von Wasser eine alsbald krystallinisch erstarrende Masse von *α-Toluylsulphamid*, $C_6H_5CH_2.CS.NH_2$. Dasselbe bildet schöne prismatische, vollkommen farblose Krystalle, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und schmilzt bei 96°, während das isomere aus dem Paratolunitril dargestellte Amid bei 168° schmilzt. Mit Zink und Salzsäure erhält man die salzs. Verbindung des Amids, welche in Wasser, Alkohol und Benzin unlöslich ist und ein krystallinisches Platindoppelsalz ($C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2.HCl)_2PtCl_4$) bildet. (Gaz. Chim. **5**. 124.)

**A. Bernthsen**, Zur Kenntniss der *Derivate der α-Toluylsäure*. Die vorstehende Mittheilung veranlasst den Vf. zu folgender vorläufigen Notiz. Wenn man Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung behandelt, so nimmt es sehr langsam Wasserstoff auf und geht in *Phenyläthylamin*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2$ über: Kleine, weisse, in Wasser wenig, in Aether sehr lösliche Blättchen von charakteristischem Geruche, mit Wasserdämpfen flüchtig, stark basisch, giebt eine Chlorwasserstoffverbindung in Form schöner weisser lanzettförmiger Krystalle, welche in Wasser sehr löslich sind. Das Platindoppelsalz hat dieselbe Zusammensetzung wie das von Colombo und Spica dargestellte. Mit Schwefelwasserstoff giebt das Benzylcyanid zwei Sulphamide: Das erste bildet schöne, weisse, zollange Nadeln, in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in warmem Wasser leicht löslich, bei 160° zu schmelzen beginnend, bei 197—198° sich zersetzend. Das zweite kry-

stallisirt in dicken, anscheinend triklinen Prismen, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 97° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur in Benzylcyanid und Schwefelwasserstoff. Ueber die Constitution der beiden Verbindungen spricht sich Vf. nicht näher aus; vielleicht kommt der ersten resp. zweiten die Formel

$$C_6H_5—CH_2—C<\begin{matrix}NH\\SH\end{matrix} \text{ resp. } C_6H_5—CH_2—CS.NH_2$$

zu. Die zweite Verbindung ist jedenfalls identisch mit der von Colombo und Spica erhaltenen. Die Bildung des ersten Körpers scheint ihnen entgangen zu sein. — Beim Erhitzen von gleichen Molekülen Benzylcyanid und Wasser auf 250° entsteht das Amid der α-Toluylsäure (*Phenylacetamid*, $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$), welches bereits von Strecker und von Weddige beschrieben worden ist. Dasselbe wurde auch durch Einwirkung von alkoholischem und wässrigem Ammoniak auf den Aethyläther der α-Toluylsäure erhalten. (Ber. Chem. Ges. 8. 691.)

**R. Lussy**, Ueber einige *Derivate des Toluylendiaminus*; Toluylendisulphocarbamid, Toluylensenföl, Diphenyltoluylendisulphocarbamid (Ber. Chem. Ges. 8. 667.)

**O. Witt**, Ueber *Dichlornitroanilin*. Durch Chlorirung des gewöhnlichen, aus Chloranilin durch Nitration zu erhaltenden Chlornitranilins erhielt Vf. ein Dichlornitroanilin, welches mit dem früher von ihm beschriebenen (C.-Bl. 1875. 52) identisch ist. Dasselbe krystallisirt in wirren Nädelchen und schmilzt bei 100°. Dadurch bestimmt sich die Stellung dieses Körpers zu

Da über die Stellung weder des Dichlor- noch des Chlornitroanilins irgend welche Zweifel herrschen, der neue Körper aber die beiden Chlor- sowie die Nitrogruppe zur Amidogruppe in der Stellung jedes dieser Aniline enthält, so kann ihm nur obige Formel zukommen, die einzige, welche dieser Forderung entspricht. Ber. Chem. Ges. 8. 820.)

**H. Hübner** und **Fr. Meinecke**, Ueber *Bensanilid*. (Ber. Chem. Ges. 8. 564.)

**H. Hübner** und **P. Ebell**, Ueber *Mononitrobenzonaphtylamide*, *Dinitrobenzonaphtylamid* und Abkömmlinge. (Ber. Chem. Ges. 8. 562.)

**P. T. Austen**, Ueber eine leichte *Darstellungsweise des Di- und Trinitrophenetols*. Di- oder Trinitrochlorbenzol wird in absolutem Alkohol gelöst und ungefähr die doppelte Menge Natrium, als nach der Gleichung

$$C_6H_3(NO_2)Cl+NaOC_2H_5=C_6H_3(NO_2)_2OC_2H_5+NaCl$$

erforderlich ist, in kleinen Stücken allmälig zugesetzt, nach dem Auflösen des Natriums mit Wasser verdünnt, Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt, und der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt. Nachdem derselbe einige Mal unter Zusatz von Thierkohle aus kochendem Alkohol umkrystallisirt ist, wird das nitrirte Phenetol ganz rein erhalten. — Mononitrochlorbenzol, nach derselben Weise behandelt, lieferte nur das bekannte Dichlorazoxybenzol. (Ber. Chem. Ges. 8. 666.)

**E. Baumann**, Ueber eine *neue Bildungsweise von Biuret*. Kocht man Dicyanamid mit Barythydrat, so erhält man nach Hallwachs (C.-Bl. 1868. 690; 1870. 356) *Amidodicyansäure*. Das Kalisalz derselben entsteht auch durch directe Vereinigung von Cyanamid mit cyans. Kali, und diese Methode eignet sich am besten zur Darstellung der Säure. Diese Säure nun giebt beim Erwärmen mit Schwefelsäure, weniger gut mit Salzsäure, Biuret. $C_2H_5N_3O+H_2O=C_2H_5N_3O_2$. (Ber. Chem. Ges. 8. 708.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Popoff**, Ueber *Sumpfgasfäulniss*. Vf. hat die Zersetzungserscheinungen einer Schlammmasse untersucht, welche aus der Mündung eines Strassenablaufcanales in den Fluss entnommen war, und alle möglichen Küchenabfälle, sowie sonstige in der Zersetzung weit vorgeschrittene organische Substanzen enthielt. Diese Masse hatte Breiconsistenz, besass ein schmutzig graues Aussehen, reagirte neutral oder kaum merklich alkalisch und verbreitete einen eigenthümlichen Geruch. Mit dieser etwas verdünnten Schlammmasse wurden Kolben gefüllt und die entwickelten Gase in Zwischenräumen von 2 bis 4 Tagen untersucht. Ein Schlamm gab innerhalb $3^1/_2$ Wochen folgende Gasmischungen:

| | Kohlensäure | Sumpfgas | Sauerstoff | Stickstoff |
|---|---|---|---|---|
| A | 11,75 | 5,48 | 4,71 | 81,06 |
| B | 34,99 | 29,03 | 0 | 35,98 |
| C | 55,81 | 42,54 | 0 | 1,65 |
| D | 56,00 | 42,70 | 0 | 1,30 |
| E | 45,90 | 54,10 | 0 | 0 |
| F | 43,30 | 56,60 | 0 | 0,10 |

Die eingeschlossene Luft verliert also zunächst ihren Sauerstoff, es bleibt nur ein Gemisch von Kohlensäure und Sumpfgas ($CH_4$), und zwar überwiegt Anfangs die Kohlensäure, später das Sumpfgas. Der Schlamm bestand ausser einigen amorphen unorganischen Stoffen und zahlreichen Krystallen von Carbonaten namentlich aus Cellulose und einer grossen Menge Pigmentbakterien, und zwar herrschten die rothen, gelben, dann die grünen und anderen Zooglöaformen vor. Die Organismen waren schon in der faulenden Masse in grosser Menge vorhanden und vermehrten sich bei länger dauernder Zersetzung so ungeheuer, dass es selbst für das unbewaffnete Auge ein Leichtes war, sie an den rothen und grünen Färbungen wahrzunehmen. Diese sehr bedeutende Vermehrung der Bakterien, welche ganz mit der Kohlensäure- und Sumpfgasbildung Schritt hielt, liess einen wechselseitigen Zusammenhang erkennen. Genaue Temperaturmessungen innerhalb eines Kolbens im Vergleiche mit der Temperatur der umgebenden Luft lehrten, dass innerhalb des Kolbens stets ein Plus von Wärme vorhanden war. Anfangs war der Unterschied gering, 0,2° bis 0,4°; am Ende des zweiten Monats erreichte die Differenz den Werth von 0,9° bis 1°. Diese Wärmeentwickelung in der faulenden Substanz, welche sich nachweissen liess, trotzdem dass stets durch die Entwickelung von Gas eine Abgabe von Wärme vorhanden sein musste, stellte diesen Process in Analogie mit der Alkoholgährung, und es ist gewiss bemerkenswerth in der Sumpfgasbildung, bei welcher jede Oxydation ausgeschlossen war und nur moleculare Umwandlungen geschehen konnten, eine Quelle der Wärmeentwickelung zu finden und ebenso wie bei der Alkoholgährung lebende Organismen bei diesen Zersetzungen betheiligt zu sehen. Wie bei der Gährung übt auch auf die Sumpfgasbildung die Temperatur eine bedeutende Einwirkung aus. Es wurde die Sumpfgasentwickelung aus dem Schlamme bei verschiedenen, während dieses bestimmten Zeitraumes constant gehaltenen Temperaturen zwischen 6° und 55° beobachtet, und gefunden, dass die Sumpfgasfäulniss mit der Temperatursteigerung sehr auffällig zunimmt. Der höchste Grad der Gasentwickelung wurde bei etwa 40° beobachtet; von 45° ab liess sich eine Abschwächung derselben constatiren, und bei 50° bis 55° hörte sie ganz auf. Schlammmassen, welche 1 bis 2 Stunden lang auf Temperaturen von 135°, 100°, 75° und 53° erhitzt (die Bakterien also getödtet) worden, entwickelten gar kein Gas. Hingegen erwies sich eine vorher gefrorene Masse nach dem Aufthauen ebenso gut gährungsfähig wie eine nicht gefrorene Masse. Die Zusammensetzung der entwickelten Gase bei den verschiedenen Temperaturen wich nur insofern ab, als sie bei höherer Temperatur dieselbe Aenderung, nämlich das Ueberwiegen des Sumpfgases über die Kohlensäure, sehr schnell erfuhr, welche bei geringerer Wärme erst nach längerer Dauer beobachtet wird. Eine weitere Analogie zwischen der Sumpfgasentwickelung und den anderen Gährungserscheinungen bietet die Einwirkung gewisser Substanzen auf diesen Process. Es wurden nach dieser Richtung untersucht: Cyankalium, Strychnin, Curare, Chinin, Atoprin, Chloroform, Carbolsäure und chlorsaures Kalium. Von jeder Substanz wurde etwas einer bestimmten Menge Schlamm zugesetzt und die Gasentwickelung bei 22° bis 27° neben einem jedesmaligen Controlversuche ohne diesen Zusatz beobachtet. Das Resultat war, dass fast alle genannten Substanzen eine hemmende Wirkung auf die Sumpffäulniss ausübten, nur das Strychnin liess den Process noch schneller vor sich gehen; am intensivsten wirkte das Cyankalium, dann folgte Chinin, chlorsaures Kalium, Chloroform, Atropin und Curare. Weitere Versuche bestätigten, dass vorzugsweise die Cellulose bei ihrer Zersetzung Sumpfgas liefert; es ist daher erklärlich, dass auch in der Natur das Sumpfgas an solchen Orten auftritt, wo eine grosse Menge pflanzlicher Reste, die ja der Hauptsache nach aus Cellulose bestehen, angehäuft werden, wie in Sümpfen, Mooren, Flussufern, Kohlenlagern u. s. w., wo die Zersetzung der Cellulose in grossartigem Maassstabe vor sich geht. Hierdurch wird auch noch der Umstand erklärlich, dass im Ernährungsschlauche der höheren Thiere und beim Menschen so häufig die Entwickelung von Sumpfgas zu Stande kommt. (Arch. f. d. ges. Phys. etc. **10**. 113; Pol. J. **16**. 191.)

**A. Heritsch**, Ueber die zersetzende *Einwirkung des pankreatischen Glycerinauszuges auf Essigsäureäther*. Angesichts der zersetzenden Einwirkung des pankreatischen Saftes auf die neutralen Fette, besonders aber der von Berthelot aufgefundenen Zersetzung des Monobutyrins, liess sich eine entsprechende Wirkung des Pankreasinfuses überhaupt auf die zusammengesetzten Aether erwarten. Dies wurde durch die vom Vf. ausgeführten Versuche mit Essigsäureäther bestätigt. Als Anzeiger der Zersetzung diente Ochsengalle, welche mit beiden Zersetzungsproducten, sowohl mit Alkohol als mit Essigsäure, Niederschläge (mit ersterem Schleim-, mit letzterer Glykocholsäureniederschlag) giebt. Durch vorläufige Versuche wurde festgestellt, dass Essigäther für sich auf Galle nicht zersetzend wirkt, ebenso wenig der pankreatische Glycerinauszug. Durch Mischen des Aethers mit dem Glycerinauszuge ohne Zusatz von Galle bildet sich zwar ein Niederschlag, derselbe hat aber ein pulverartiges Aussehen und tritt überdies nur in sehr geringer Menge auf. Eine Mischung der letzteren Probe mit Galle dagegen gab schon im Laufe der ersten Stunden einen charakteristischen voluminösen flockigen Niederschlag, welcher fast ausschliesslich als Schleim bestand. Alle Bemühungen aus demselben glykochols. Natron in krystallini-

scher Form darzustellen, blieben erfolglos. Vf. hat zwar die Pettenkofer'sche Reaction an dem alkoholischen Auszuge des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags erhalten, da aber das Auswaschen der schleimigen Niederschläge überhaupt sehr schwer von Statten geht, so wagt Vf. nicht, diese Spuren als Zersetzungsproducte anzusehen. Uebrigens war die Geringheit des Glykocholsäureniederschlages in diesem Falle schon a priori zu erwarten, da die sich bildende Glykocholsäure Gelegenheit findet, sich in dem sich bildenden Alkohol aufzulösen. Ausser diesen Versuchen hat Vf. noch eine einzige entsprechende Bestimmung mit dem Wittich'schen Pepsinauszuge (die verdauende Wirkung desselben auf Fibrin wurde vorher constatirt) gemacht und keinen Niederschlag in der Galle wahrgenommen. (Med. C.-Bl. 1875. 450.)

**H. Weiske**, *Xanthin und Harnsäure im Harne* eines kranken Schafbockes. Von einem in dem Krankenstalle der Proskauer Akademie befindlichen stark leukämischen Schafbocke wurde dem Vf. durch Rabe eine Quantität Harn, welcher mittels eines dem Thiere angelegten Harntrichters in einer Flasche gesammelt worden war, zur Untersuchung übergeben. Dieser Harn reagirte intensiv sauer, war stark getrübt und besass eine lehmige Farbe. Vf. war Anfangs geneigt, das Sediment, welches sich beim Erhitzen des Harns löste und unter dem Mikroskope rundliche Körnchen zeigte, die theils vereinzelt, theils in grossen Haufen vereinigt waren, für harnsaures Natron zu halten. Weitere Prüfungen, die er mit dem Sedimente anstellte, überzeugten ihn indess bald, dass dasselbe nicht aus harnsauren Salzen, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach aus Xanthin bestand. Gegen das Vorhandensein von Harnsäure sprach zunächst der Umstand, dass das Sediment keine Murexidreaction gab, sondern beim Erwärmen mit Salpetersäure sich ohne Gasentwicklung auflöste, und nachdem die Lösung zur Trockene abgedampft war, einen gelben Rückstand hinterliess, der sich nach Zusatz von Kalilauge gelbroth färbte. Ferner wurde das Sediment nicht nur durch Kalilauge, sondern auch durch Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Essigsäure und Salzsäure aufgelöst; die ammoniakalische Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelatinösen gelben in Ammoniak unlöslichen Niederschlag u. s. w. Nach 4- bis 5tägigem Stehen zeigte das Sediment wesentlich veränderte Reactionen. Es löste sich nicht mehr vollständig in Ammoniak und ebensowenig in Essigsäure und Salzsäure, wohl aber in Kalilauge, gab jetzt deutliche Murexidreaction und zeigte, unter dem Mikroskope, mit Salzsäure, resp. mit Natronlauge behandelt, nach einiger Zeit zahlreiche Krystalle von Harnsäure (meist Wetzsteinform) resp. harnsaurem Natron, denen im letzten Falle kleine Krystalle von oxalsaurem Kalk (Briefcouvertform) beigemengt waren. Bei den nahen Beziehungen zwischen Xanthin und Harnsäure, deren ersteres unter den stickstoffhaltigen Producten der regressiven Stoffmetamorphose als Vorstufe der letzteren angesehen werden kann, liegt es nahe, in obigem Falle eine Bildung von Harnsäure durch Oxydation aus dem vorhandenen Xanthin anzunehmen, umsomehr als nach Strecker umgekehrt die Harnsäure durch Reduction in Xanthin umgewandelt werden kann. In Folge weiterer Zersetzung von Harnsäure schien sich Oxalsäure gebildet zu haben. Eine zweite Probe des Harns desselben kranken Bockes, welche Vf. einige Tage nach der ersten erhielt, zeigte gegenüber der ersten sowohl chemisch als auch physikalisch ein verändertes Verhalten. Dieselbe besass eine hochgelbe Farbe, nur noch schwach saure Reaction und war beinahe vollkommen klar. Auf Zusatz von Salzsäure zu einer etwa bis auf das halbe Volumen eingedampften frischen Harnprobe schied sich nach 24stündigem Stehen eine reichliche Menge von gelbgefärbten Krystallen aus, die sich sowohl unter dem Mikroskope, als auch in Folge der Murexidreaction als Harnsäure erwiesen. Ein gleiches Verhalten zeigte eine etwas später untersuchte dritte Harnprobe. Nach circa 8 Tagen war der Bock verendet. Der aus der Harnblase des todten Bockes gewonnene Harn hatte eine etwas hellere Farbe, war schwach sauer und nur durch etwas Schleim, Epithel etc. getrübt. Er enthielt ebenfalls eine reichliche Menge von Harnsäure und zeigte wiederum, trotzdem der Bock ausschliesslich Vegetabilien (Heu, Hafer, Rüben) als Nahrung zu sich genommen hatte, die Beschaffenheit des Fleischfresserharns. (Vom Vf. mitgetheilt.)

**J. Christophsohn**, Vergleichende Untersuchungen über das *Saponin* der Wurzel von Gypsophila Struthium, der Wurzel von Saponaria officinalis, der Quillajarinde und der reifen Samen von Agrostemma Githago. (Arch. Pharm. [3] **6**. 432.)

**J. Christophsohn**, Ueber das *Saponin*. Fortsetzung: Darstellung, Reinigung, Eigenschaften, Zusammensetzung, Spaltung, anderweite Zersetzungen, Physiologische Reactionen, quantitative Bestimmung des Saponingehaltes einiger Droguen. (Arch. Pharm. [3] **6**. 481 f.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**A. Hilger**, Zur *chemischen Zusammensetzung der Lössbildungen*. (Landw. Vers.-Stat. **18**. 166.)

**Edm. v. Mojsisovics**, Ueber die Ausdehnung und Structur der *südost-tirolischen Dolomitstöcke*. Es lassen sich im südöstlichen Tirol mindestens sechs von einander durch dazwischen liegende Gebiete mit gleichzeitigen Mergelsedimenten ursprünglich getrennte Do-

lomitstöcke unterscheiden, welche im Alter den Buchensteiner, Wengener und Cassianer Schichten gleich stehen. Zur Zeit des oberen Muschelkalks reichte noch eine continuirliche Dolomitplatte über das ganze Gebiet; erst am Beginn der norischen Zeit senkten sich Becken und Canäle, welche von mergeligen Sedimenten erfüllt wurden, in den Boden ein und bewirkten die Isolirung der Dolomitmassen. An der Grenze zwischen dem Dolomit- und dem Mergelgebiet zieht ein Streifen von Korallenkalk (Cipitkalk) hin, welcher einerseits direct in den weissen Dolomit übergeht, andererseits in das Mergelgebiet eingreift. Geschichtete Dolomite finden sich nur auf der Höhe der Dolomitstöcke unter den Raibler Schichten; sie entsprechen den Bildungen innerhalb der Lagunen der heutigen Korallenriffe. Die Hauptmasse des Dolomits ist ungeschichtet. Wellig und welligzackig hinlaufende Fugen und Absonderungsflächen sind die Fortsetzung von in den Dolomit von aussen eindringenden Keilen der Mergelfacies. Die Structur des Dolomits ist häufig conglomeratartig, indem grosse Blöcke und Klumpen (dolomitisirte und bis auf den Umriss obliterirte Korallenstöcke) durch dolomitischen Cement verbunden sind („Conglomeratstructur"). An vielen Stellen sieht man unregelmässige, schräg transversale Lagen, welche mit der wahren Schichtung der unter- und überlagernden Schichtgebilde einen Winkel einschliessen („Uebergussstructur"). Diese an der Aussenseite der Dolomitstöcke auftretende charakteristische Structurform entspricht den gegen das Meer zu geneigten schichtartigen Lagen an der Windseite der heutigen Korallenriffe. Das Gefüge dieser Uebergussmassen ist häufig breccienartig und sandsteinartig (zusammengesinterter Korallensand). Der Beginn der vulcanischen Thätigkeit im Fassathale wird zwar durch einen Stillstand der allgemeinen Senkung des Meeresbodens eingeleitet, während fortdauernd sehr bedeutender Senkung erfolgen jedoch die Ergüsse der grossen Massen vulcanischer Producte, welche in den nördlicheren Gegenden als Decken und Ströme den Wengener Schichten an der Basis eingeschaltet sind. (Wien. Anz. 1875. 116.)

**H. Vohl**, Vorläufige Notiz über die *Bestandtheile der Mineralquelle* zu Birresborn im Regierungsbezirke Trier. Die Birresborner Mineralquelle in der Eifel, im Kreise Prüm, Regierungsbezirk Trier, entspringt im Kyllthale am Fusse zweier ausgebrannter Vulkane. Das Wasser enthält auf 10 Liter:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Doppeltkohlens. | Kali | 0,5876 Grm. | Schwefelsaures Natron | 1,8104 Grm. | |
| „ | Natron | 12,8090 „ | Thonerde | 0,0556 „ | |
| „ | Lithion | 3,8016 „ | Kieselsäure | 0,2420 „ | |
| „ | Magnesia | 9,9500 „ | Manganoxydul | 0,0013 „ | |
| „ | Kalk | 1,7380 „ | Chlorcäsium | Spuren | |
| „ | Eisenoxydul | 0,2644 „ | Chlorrubidium | Spuren | |
| Chlornatrium | | 0,3436 „ | Phosphorsäure | Spuren | |
| Bromnatrium | | 0,0026 „ | Krystallwasser und Verlust | 0,2410 „ | |
| Jodnatrium | | 0,0014 „ | | 31,8188 Grm. | |

Das Birresborner Mineralwasser ist demnach eins der lithiumreichsten, bekannten Heilwässer. (Ber. Chem. Ges. **8**. 611.)

## 7. Analytische Chemie.

**K. Vierordt**, Die Anwendung der *quantitativen Spectralanalyse bei den Titrirmethoden.* (Ann. Chem. **177**. 31.)

**F. Plehn**, Ein vereinfachtes Verfahren, die *stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns* mit unterbromigsaurem Natron zu bestimmen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 582.)

**R. Stierlein**, Notizen über *Erkennung der Farbstoffe*, welche zum *Färben des Weines* benutzt werden. Das Verfahren des Vf's. besteht darin, dass man z. B. 250 CC. Wein so lange mit Bleiessig versetzt, als derselbe noch einen Niederschlag erzeugt, diesen auf einem Filter sammelt, auswäscht, bei 100° trocknet, in eine Gasröhre bringt und mit 25 CC. Aether, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, mehrmals auszieht. Hierdurch wird das mit dem Weinfarbstoff, dem sogen. *Oenolin*, $C_{20}H_{10}O_{10}$, verbundene Bleioxyd vollständig in Chlorblei umgewandelt und der Farbstoff ist nur noch mechanisch mit dem Bleisalze gemengt. Man wäscht hierauf wiederholt mit reinem Aether aus, um überschüssige Salzsäure zu entfernen, trocknet die Röhre sammt Inhalt und löst den Farbstoff aus dem Gemenge durch Extraction mit 50 CC. 36 proc. Weingeistes. Bei sämmtlichen von dem Vf. untersuchten echten Weinen wurde dadurch der Bleiniederschlag schon bei dreimaligem Extrahiren blass fleischfarben, beim vierten und fünften Male schön weiss, während der Alkohol ein prachtvolles Roth annahm. Wenn man diese 50 CC. Alkohol nun mit destillirtem Wasser auf 250 CC. ergänzt, so ist der Farbstoff wieder in der ursprünglichen Verdünnung; man wird die Farbenstärke aber etwas geringer finden als im Wein, und diese Lösung ist nicht sehr haltbar, denn es setzen sich nach 12—24 Stunden rothbraune Flocken ab; die alkoholische Lösung dagegen ist sehr haltbar. — Vf. färbte nun weissen Wein mit verschiedenen Substanzen

roth, stellte in gleicher Weise die Niederschläge dar und gewann so eine Reihe von gefärbten Substanzen, durch deren Vergleichung man in jedem Falle leicht den Farbstoff wieder erkennen kann. Der Arbeit angefügt sind 2 Tabellen: die erste enthält eine Zusammenstellung der Reactionen des gefärbten Weines selbst, die zweite giebt eine Charakteristik der gefärbten Bleiniederschläge. (J. prakt. Chem. [N. F.] 11. 470.)

**L. Dulk**, *Forstlich-chemische Untersuchungen*: 1. Untersuchung der *Saatschulpflanzen*. Diese Pflanzen wurden getrocknet, eingeäschert und die Asche analysirt; aus den Analysen berechnete man, wieviel der wichtigsten Aschenbestandtheile (Phosphorsäure, Kalk, Magnesia und Kali) einer bestimmten Bodenfläche jährlich durch diese Waldbäume entzogen wird. 2. Untersuchung der Buchenblätter in ihren verschiedenen Wachsthumszeiten. 3. Untersuchung der Waldstreu. 4. Untersuchung der Kiefernadeln in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien. (Landwirthsch. Vers.-St. 18. 173.)

## 8. Technische Chemie.

**L. Ramdohr**, *Misch- und Filterapparat zum Entfärben von Paraffin.* (Pol. J. 216. 244.)

**R. Hasenclever**, *Fabrication der Schwefelsäure.* Aus dem amtlichen Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873. (Pol. J. 216. 234.)

**G. Lunge**, Ueber die *Function des Gloverthurmes.* (Pol. J. 216. 179.)

**J. Kollmann**, Beitrag zur Untersuchung des *Puddelprocesses.* (Inauguraldissertation: (Pol. C.-Bl. 29. 634.)

**Rozau**, *Raffiniren des silberhaltigen Werkbleies* durch Wasserdampf. (Pol. J. 216. 171.)

**W. Thorn**, *Bestimmung organischer Stoffe in Knochenkohle mit Chamäleonlösung.* Man bestimmt bei der Wiederbelebung der Knochenkohle meist nur den kohlens. Kalk, wodurch man den Process controlirt. Vf. hält auch die Bestimmung der organischen Substanzen für wichtig. Er kocht 50 Grm. Kohle in 25 CC. Natronlauge von 1,4 spec. Gew. u. 200 CC. Wasser aus, giesst die gelbe Flüssigkeit ab, wiederholt das Auskochen mehrmals mit reinem Wasser, übersättigt mit Säure und titrirt, wobei er mit Kubel und Woons annimmt, dass 5 Thle. organischer Substanz durch 1 Thl. Chamäleon oxydirt werden, wonach 1 CC. Normalchamäleonlösung 0,158 Grm. organischer Substanz entspricht. Versuche, welche in der Zuckerfabrik Züttlingen (Württemberg) ausgeführt wurden, gaben im Durchschnitt folgende Resultate:

| Knochenkohle | Wasser p. c. | Organ. Stoffe p. c. | Organ. Stoffe in d. trocknen Kohle p. c. | Von org. Stoff. noch vorhand. p. c. | Organ. Stoffe wurd. entfernt p. c. | Abnahme der organ. Stoffe p. c. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Aus den Filtern | 17,91 | 3,45 | 4,20 | 100,00 | | |
| Nach dem Säuren, Gähren u. zweimaligem Waschen in den Gährgruben | 17,75 | 1,43 | 1,73 | 41,19 | 58,81 | 58,81 |
| Nach dem Waschen in den Waschapparaten | 18,18 | 1,28 | 1,58 | 37,62 | 62,38 | 3,57 |
| Nach dem Auskochen mit Brüdenwasser, verdünnter Natronlauge (1 p. c. NaOH) und Ausdämpfen | 16,50 | 1,18 | 1,41 | 33,57 | 66,43 | 4,05 |
| Nach dem Glühen | — | — | 0,68 | 16,19 | 83,81 | 17,38 |

(Pol. Journ. 216. 268.)

# Chemische Vorgänge beim Schmelzen des Glassatzes,

von

O. Schott.

Je nachdem man das Alkali in Form von kohlensaurem oder schwefelsaurem Salze in den Glassatz einführt, ist der chemische Process beim Schmelzen verschieden. Wendet man einen Glassatz aus Soda, kohlensaurem Kalk und Kieselsäure an, so spricht sich die chemische Reaction beim Schmelzen in folgender Gleichung aus:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 2SiO_2 = Na_2Ca(SiO_3)_2 + 2CO_2.$$

Nach den Untersuchungen von Knapp findet bei steigender Wärme zuerst das Verschmelzen der beiden kohlensauren Salze und später erst die Einwirkung der Kieselsäure Statt, deren Einfluss sich in einer heftigen Gasentwickelung zu erkennen giebt. Bevor Vf. jedoch näher auf den chemischen Process beim Schmelzen eines Sulphat-Glassatzes, d. h. eines solchen eingeht, in welchem das Natrium in Form von schwefelsaurem Natrium eingeführt wird, beschreibt er die äusseren Umstände und Erscheinungen dieses Vorganges in der Praxis, soweit dieselben auf den chemischen Process Bezug haben.

Die Behandlung des Glassatzes im Ofen bis zur eigentlichen Verarbeitung zerfällt in zwei Perioden, in die wirkliche Schmelzung, d. h. den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand (das Gemengschmelzen), und in die Läuterung (das Lauterschmelzen). Die chemische Zersetzung und Einwirkung der Gemengtheile auf einander findet bereits in der ersten Periode Statt, während sich in der zweiten, bedingt durch physikalische Vorgänge, die geschmolzene Masse nur noch läutert, indem durch Anwendung der höchstmöglichen Hitzegrade die Schmelze in einen dünnflüssigen Zustand versetzt und das Aufsteigen von Gasblasen und der Gasgalle ermöglicht wird.

Für eine solche Schmelzung wird der Hafen mit dem aus Sand, Sulphat, Kohle, Kalkspath und event. Soda bereiteten Glassatze vollständig angefüllt. Der erste Einfluss der Wärme äussert sich in einer oberflächlichen Schmelzung, welche von den Wandungen her allmälig fortschreitet und infolge der gleichzeitig beginnenden Zersetzung von Blasenwerfen begleitet ist. Der innere, nach 3 bis 4 Stunden noch unverschmolzene Theil des Satzes schwimmt in der geschmolzenen übrigen Masse.

Um sich nun von dem Zustande zu überzeugen, in welchem sich die Materialien nach dieser Zeit befanden, liess Vf. mittels eines grossen eisernen Löffels Proben herausschöpfen. Das aus dem Inneren Genommene war kaum glühend, noch trocken und sandartig, wie vor dem Einlegen in den Hafen. Es erhellt hieraus, ein wie schlechter Wärmeleiter der Glassatz sein muss, da selbst bei voller Weisgluth und einer Schmelzdauer von mehreren Stunden der innere Theil des Satzes nicht zum Glühen gebracht worden war. Der mittlere Theil, welcher den Uebergang zum flüssigen äusseren Theile bildete, war der interessanteste; es liess sich hier die Zersetzung und Glasbildung deutlich in ihrem Vorschreiten beobachten. Bei der herausgenommenen Probe war diese Schicht 1 bis 2 Cmtr. dick und erkaltet, der beigemengten Kohle wegen, von grauer Farbe. Die Masse war blasig zusammengesintert, ein Zeichen der angehenden Schmelzung; neben Sand, Sulphat und Kohle liessen sich noch angeschmolzene Kalkspathpartikelchen erkennen, welche mit Säuren aufbrausten.

Behandelte man einen Theil der Masse mit Säuren, so entwickelte sich neben Kohlensäure auch Schwefelwasserstoff, welcher sich ohne Zweifel durch Zersetzung von Schwefelnatrium bildete. Auch zeigten sich an verschiedenen Stellen des Productes braune Flecken, welche in der Mitte Kohle-(Coaks-)Stückchen enthielten; doch war diese Färbung nicht, wie man vielleicht vermuthen könnte, von einem

Bitumengehalte der Kohle bedingt, sondern rührte von Schwefelnatrium her, welches bekanntlich das Glas braun färbt u. sich an dieser Stelle durch einen kleinen Kohlenüberschuss gebildet hatte.

Der äussere flüssige Theil, welcher schon glasig zu nennen war, hatte infolge unverschmolzener Sandpartikelchen ein weisses Ansehen und enthielt noch viele Gasblasen. Bei weiterer Einwirkung von Wärme schreitet nun die Zersetzung und Schmelzung nach innen unter Gasentwickelung und stetiger Abnahme des Volumens allmälig fort, bis nach einer Dauer von 5 bis 7 Stunden — einer Zeit, welche sich nach der Grösse des Hafens richtet — Alles flüssig ist und die geschmolzene Masse $^3/_4$ des ursprünglichen Volumens einnimmt. Das vollständige Verschmelzen des bis zuletzt kugelig bleibenden inneren Theiles muss abgewartet werden, ehe man dazu schreiten kann, zur weiteren Füllung des Hafens eine zweite Portion des Satzes einzufüllen. Gebrauchte man diese Vorsicht nicht, so würde sich ein Fehler, das sogen. „Steinigwerden" des Glases einstellen, welches darin seinen Grund hat, dass ein unzersetzbares zusammengesintertes Gemenge von Glaubersalz u. Sand in kleinen Stückchen im Glase suspendirt bleibt.

Nach dem Verschmelzen der zweiten Portion fügt man eine dritte und, wenn es nothwendig sein sollte, zur vollständigen Füllung des Hafens mit geschmolzenem Glase, eine vierte Charge unter Beobachtung des oben Gesagten hinzu. Die Dauer für das Flüssigwerden dieser zwei, resp. drei letzten Zusätze beträgt gewöhnlich 4 Stunden, wonach also das ganze Gemengschmelzen eine Zeit von 9 bis 11 Stunden beansprucht. Nimmt man alsdann eine Probe des Glases heraus, so bemerkt man noch unverschmolzene Sandpartikelchen neben Gasblasen in der Schmelze.

In der zweiten Periode, jener des Lauterschmelzens, muss zunächst der Ofen auf die höchstmögliche Temperatur gebracht werden. Die Gasentwickelung steigert sich hierbei sehr bedeutend und bringt ein eigenthümliches Geräusch hervor, das schon in einiger Entfernung vom Ofen vernommen wird; es gleicht dem, welches man bei einer stürmisch verlaufenden Entbindung von Gas in einer Flüssigkeit zu hören gewohnt ist. In der That ist auch um diese Zeit das Glas in einem schaumigblasigen Zustande, wovon man sich durch eine weitere Probe leicht überzeugen kann.

Nachdem so alles Rohmaterial bis auf einen gewissen, in der ganzen Masse vertheilten Rest von Kieselsäure zu einem klaren Glase verschmolzen war, erfolgte die oben genannte Gasentwickelung — ein Umstand, welcher unzweifelhaft darauf hindeutet, dass der kohlensaure Kalk als solcher wenigstens zum Theil in's Glas tritt und erst durch eine sehr hohe Temperatur unter dem Einflusse der noch vorhandenen überschüssigen Kieselsäure seine Kohlensäure vollständig verliert. Trotzdem nun alle Kieselsäurereste verschmolzen sind und die Läuterung bereits einige Stunden gedauert hat, darf man doch den Process noch nicht unterbrechen; es muss das Aufsteigen der Gasblasen und der Glasgalle — Vorgänge, welche in der zähflüssigen Masse immer längere Zeit in Anspruch nehmen, erst vollkommen beendigt sein.

Die Glasgalle schwimmt zum Schlusse auf dem flüssigen Producte und wird, wenn sie nicht in zu grosser Menge vorhanden ist, durch Aufwerfen von Kohle entfernt, wodurch eine weitere Zersetzung und Verschmelzung des in ihr enthaltenen Glaubersalzes stattfindet; anderenfalls schöpft man dieselbe mit einem eisernen Löffel ab. Sie besteht zum grössten Theile aus schwefelsaurem Natrium, welches aus Mangel an Kohle beim Schmelzen unzersetzt blieb. Sind in den Materialien auch solche Substanzen vorhanden, beispielsweise Kochsalz, welche nicht zu Glas verschmelzen können, so gehen diese ebenfalls in die Galle.

Die den Glassatz zusammensetzenden Substanzen, von welchen der Schmelzprocess abhängt, sind: Kieselsäure, schwefelsaures Natrium, Kohle und kohlensaures Calcium.

Von den bei hoher Temperatur möglichen Wechselwirkungen dieser Substanzen sind, mit Weglassung des kohlensauren Kalkes, drei hier in Betracht zu ziehen.

Lässt man einmal 2 Atome Kohlenstoff auf 1 Molekül $Na_2SO_4$ und $SiO_2$ einwirken, so würde der Process nach folgender Gleichung verlaufen:

(1) $$Na_2SO_4 + 2C + SiO_2 = Na_2S + 2CO_2 + Si_2O$$

Eine derartige Einwirkung der Materialien auf einander findet nach den gegenwärtigen Ansichten als einleitende Phase bei dem Leblanc'schen Sodaschmelzprocesse Statt, soll aber hier nicht vor sich gehen, weil ja der Schwefel in gasförmiger Verbindung austreten muss. Vf. wird aber doch Gelegenheit haben, auf diese Umsetzungsgleichung zurückzukommen, da unter Umständen die Schmelzreaction allerdings theilweise nach derselben erfolgen kann. Lässt man indessen 1 At. Kohle auf 1 Mol. der anderen Substanzen wirken, so kann sich der Vorgang folgendermaassen gestalten:

(2) $$Na_2SO_4 + C + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO + SO_2.$$

Betheiligen sich dagegen an dem Processe 2 Mol. $Na_2SO_4$ und $2SiO_2$ auf 1 At. Kohlenstoff, so erhalten wir die Gleichung:

(3) $$2Na_2SO_4 + C + 2SiO_2 = 2Na_2SiO_3 + CO_2 + 2SO_2$$

Welcher von diesen beiden letzten Vorgängen der Wirklichkeit am meisten entspricht, soll im Folgenden erörtert werden.

Rechnet man das Molecularverhältniss der zum Glassatze gewöhnlich zugesetzten Kohle in Bezug auf das schwefelsaure Natrium aus, so beträgt dasselbe in Glassätzen, nach denen schon Jahrzehnte geschmolzen wird, ungefähr 0,6. Es wäre jedoch nach diesem Verhältnisse der Zusatz an Kohle unzureichend, wenn der chemische Process nach der Gleichung (1) erfolgte und nicht etwa durch irgend welche Umstände im Verlaufe der Schmelzung die fehlenden 0,4 Atome Kohlenstoff durch neu hinzutretende Reductionsmittel ersetzt würden. Dessen ungeachtet lassen sich wirklich Thatsachen finden, welche für den chemischen Vorgang nach der Formel (1) sprechen u. den scheinbar ungenügenden Zusatz an Kohle rechtfertigen. Einmal fliegen aus dem Feuerungsraume Kohlenpartikelchen in nicht unbeträchtlicher Menge in die Glasmasse und betheiligen sich dort an der Zersetzung, wie daraus hervorgeht, dass Oefen mit Gasheizung, bei welchen also Kohle von der Feuerung in die Glasmasse gelangen kann, zur vollständigen Zersetzung 10 bis 20 p. c. Kohlezusatz mehr erhalten müssen; sodann verflüchtigen sich während des Schmelzens 10 bis 15 p. c. Alkali, welche noch nicht in's Glas übergegangen waren und zur Zersetzung also noch keine Kohle nöthig hatten.

Ob ausserdem die bei der hohen Temperatur des Glasofens wohl nicht ausbleibende directe Austreibung von Schwefelsäure durch Kieselsäure aus dem Glaubersalze eine merkliche ist und den Minderverbrauch an Kohle auch theilweise erklären würde, mag dahingestellt sein.

Verliefe der Schmelzprocess nach der Gleichung (3), so würde der Glassatz 0,1 Atom Kohlenstoff zu viel enthalten. Bedenken gegen die Wahrscheinlichkeit dieser Formel sind leicht beseitigt, wenn man in Betracht zieht, dass einerseits die Kohle, welche gewöhnlich in Form von Coaks angewendet wird, zumeist an 10 p. c. Asche enthält, und andererseits auch die infolge der pulverförmigen Beschaffenheit des Materiales in den Hafen eingeschlossene Luft oxydirend auf einen Theil der Kohle wirkt.

Wie aus dem bisher Gesagten hervorgeht, lässt sich aus der Quantität der dem Glassatze zugesetzten Kohle kein definitiver Schluss auf die Einwirkung der Rohmaterialien auf einander ziehen. Vf. hat indessen auch das übrige Verhalten des Glassatzes bei seiner Verschmelzung zu Glas erwogen und hierbei ein weiteres, für die Aufstellung einer Zersetzungsgleichung wichtiges Moment gefunden. Ginge nämlich der chemische Process nach der Gleichung (2) vor sich, so müsste das sich hierbei

entwickelnde Kohlenoxyd, an die Oberfläche des Glases tretend, mit blauer Flamme verbrennen — eine Beobachtung, welche Vf. trotz vielfacher Bemühungen nie hat machen können. Aus diesem Grunde neigt er sich der Ansicht zu, welche in der Gleichung (3) ihren Ausdruck findet.

Um weitere Gründe für die oben aufgestellten Gleichungen beizubringen, hat er ausserdem einige Versuche im Laboratorium angestellt. Es stand ihm zu diesem Zwecke ein mit einer sehr gut ziehenden Esse in Verbindung stehender eiserner, sog. Kanonenofen zur Verfügung. Er füllte einen Porcellankolben von 8 Cmtr. Durchmesser und 25 Cmtr. Höhe mit einem Glassatze von

| | |
|---|---|
| Sulphat | 70,4 Grm. |
| Kohle | 3,4 „ |
| Calciumcarbonat | 57,2 „ |
| Sand | 120,0 „ |

Anmerkung: Um den Satz nicht zu schwer schmelzbar zu machen, ist der Zusatz an Sand ein geringerer als in der Praxis.

In dem Halse des Kolbens war mittels eines Kittes aus Wasserglas und Kreide ein Glasrohr von 1,5 Cmtr. Durchmesser und 60 Cmtr. Länge befestigt. Das obere, rechtwinkelig gebogene und ausgezogene Ende des Rohres stand durch einen Gummischlauch mit 3 Woulf'schen Flaschen in Verbindung, von denen die erste eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, die zweite eine Lösung von übermangansaurem Kali, die dritte eine ammoniakalische Chlorbariumlösung enthielt. In der ersten Flasche sollte das event. sich bildende Kohlenoxydgas, in der zweiten die schweflige Säure und in der dritten die Kohlensäure absorbirt werden. So vorbereitet, setzte Vf. den Kolben dem Feuer aus.

Die Zersetzung der Materialien begann schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur (mittlere Rothgluth) und äusserte sich in einer ziemlich heftigen Gasentwickelung. Unterbrach Vf. die Verbindung des Kolbens mit der Flasche und liess die Zersetzungsgase in die Atmosphäre treten, so entstand ein intensiver Geruch nach schwefliger Säure. Der Kolben blieb $2^1/_2$ Stunden dem Feuer ausgesetzt, während welcher Zeit mehr oder minder Weissgluth herrschte. Gegen Schluss destillirte eine geringe Menge elementaren Schwefels aus dem Kolben über, dessen Entstehen Vf. sich so erklärt, dass etwas gebildetes Kohlenoxyd mit schwefliger Säure sich umgesetzt hatte ($2\,CO + SO_2 = 2\,CO_2 + S$). Nach dem Erkalten wurde der Porcellankolben zerschlagen. Man fand fast die ganze Masse zu einem klaren Glase verschmolzen. Der obere Theil hatte wegen der nach oben stattfindenden Wärmestrahlung nicht die nöthige hohe Temperatur erhalten und war deshalb nur zusammengesintert.

Bei Untersuchung der Absorptionsflüssigkeiten zeigte sich in der letzten Flasche eine bedeutende Menge kohlensaurer Baryt. Die Lösung von übermangansaurem Kali ergab bei der Prüfung auf Schwefelsäure einen sehr starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. In der ersten Flasche war kein Kohlenoxyd oder höchstens eine sehr geringe Spur gelöst.

Hiernach sind also die gasförmigen Zersetzungsproducte eines Sulphatglassatzes Kohlensäure und schweflige Säure.

Zur Beibringung weiterer Beweise für die Entstehung von Kohlensäure als Zersetzungsproduct wurden nach einander folgende Versuche angestellt.

Um sich zu überzeugen, ob schon bei der Temperatur des Verbrennungsofens das Kohlenoxydgas, ohne in statu nascendi zu sein, eine Reduction des schwefels. Natriums herbeizuführen vermöge, brachte Vf. in einer Verbrennungsröhre Glaubersalz zum Glühen und leitete Kohlenoxydgas über dasselbe. Es bestätigte sich seine Vermuthung vollkommen, indem Schwefelnatrium in bedeutender Menge entstand. Da dieser Fall dem der Praxis nicht ganz entspricht, so wiederholte Vf. denselben

Versuch und setzte dem Glaubersalze fein vertheilte, auf flüssigem Wege dargestellte Kieselsäure zu. Es entwickelte sich dann neben überschüssigem Kohlenoxyde schweflige Säure und Kohlensäure. Das Gemenge im Rohre bestand aus kiesels. Natrium, schwefelsaurem Natrium und Schwefelnatrium. Mässigte man den Zutritt von Kohlenoxyd, so verliess nur sehr wenig von diesem Gase die Röhre; die bei Weitem grösste Menge wurde zur Reduction verwendet.

Aus den beiden letzten Versuchen folgt, dass Kohlenoxyd, selbst wenn es nicht in statu nascendi ist, auch bei einer im Vergleiche zu der des Glasofens niedrigen Temperatur mit schwefelsaurem Natrium und einem Gemenge desselben mit Kieselsäure sich umsetzt (a) zu Schwefelnatrium und Kohlensäure, resp. (b) kieselsaurem Natrium, schwefliger Säure und Kohlensäure:

(a) $$4\,CO + Na_2SO_4 = Na_2S + 4\,CO_2$$

(b) $$CO = Na_2SO_4 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + SO_2 + CO_2$$

Findet nun schon in solchen ungünstigen Fällen diese Zersetzung Statt, um wie viel mehr wird die Reaction bei der hohen Temperatur des Glasofens erfolgen, da bei ihr neben Kohlenoxyd kein schwefelsaures Natrium bestehen kann.

Die Zersetzung verläuft jedoch nicht so glatt, wie es die Formel angiebt. Das Auftreten von Schwefelsäure z. B., welche bei der sehr hohen Temperatur von der Kieselsäure aus dem Sulphate in geringem Maasse direct ausgetrieben wird, zeigt schon eine Ausnahme von der aufgestellten Gleichung (3) an. Auch geht eine theilweise Zersetzung nach Gleichung (1) vor sich unter Bildung von Schwefelnatrium, wie dies bereits bei den Schmelzerscheinungen beschrieben wurde. Die dort genannten rothbraunen Partien treten nur während einer gewissen Zeit des Schmelzens auf; später verschwinden dieselben wieder infolge einer Zersetzung des Schwefelnatriums, des schwefelsauren Natriums und der Kieselsäure, wie sie folgende Gleichung ausdrückt:

(4) $$Na_2S + 3Na_2SO_4 + 4SiO_2 = 4Na_2SiO_3 + 4SO_2.$$

Der Nachweiss dieser Art der Zersetzung lässt sich durch einen Versuch im Kleinen leicht führen. Vf. schmolz in einem hessischen Tiegel 1 Mol. $Na_2S$, 3 Mol. $Na_2SO_4$ und 4 Mol. $SiO_2$; dieselben ergaben ein vollständig klares Wasserglas.

Dem Schmelzprocesse kann man auch obige Gleichung vollständig zu Grunde legen und dann die Umsetzung zwischen Glaubersalz, Kohle und Kieselsäure so erklären, dass zuerst eine Bildung von Schwefelnatrium nach Gleichung (1) vor sich geht, welches sich in statu nascendi mit dem Glaubersalze nach obigem Vorgange umsetzt. Vielleicht hat diese Auffassung des Schmelzvorganges manches für sich. Da wahrscheinlich auch andere Schwefelmetalle in demselben Sinne reducirend auf das Glaubersalz wirken, so wäre daran zu denken, Schwefelcalcium anstatt der Kohle und zugleich als Kalk einführende Substanz zu verwenden und so wenigstens theilweise die Sodafabrikanten von den lästigen Aeschern zu befreien; ausserdem aber würde die Kohle erspart. Es wäre interessant, hierüber Versuche anzustellen.

Enthält der Glassatz einen Ueberschuss von Kohle, so ruft dieselbe eine so heftige Gasentwickelung hervor, dass sich das Glas manchmal über die Hafenrandungen in den Ofen ergiesst. Es wird dabei nach dem Vorgange der Gleichung (1) Schwefelnatrium gebildet. Die an die Oberfläche tretenden Blasen entzünden sich, sind also Kohlenoxydgas, dessen Entstehen aber nicht auf die Gleichung (2) zurückzuführen ist, sondern denselben Grund hat wie beim Sodaschmelzprocesse; es wird nämlich die aus dem Calciumcarbonate frei werdende Kohlensäure von der überschüssigen glühenden Kohle zu Kohlenoxyd reducirt: $C + CO_2 = 2\,CO$. Ein unter solchen Umständen entstehendes Glas ist immer durch Schwefelnatrium stark braun gefärbt.

Bei den bisherigen Betrachtungen hatten wir den kohlensauren Kalk unberück-

sichtigt gelassen. Es setzt sich derselbe im Verlaufe des Schmelzens mit dem vorhandenen kieselsauren Natrium und der Kieselsäure nach folgender Gleichung um:

$$Na_2SiO_3 + CaCO_3 + SiO_2 = Na_2Ca(SiO_3)_2 + CO_2$$

ein Vorgang, welcher sich durch vermehrte Kohlensäureentwickelung äussert. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird einleuchten, wenn man sich die Schmelzerscheinungen nochmals vergegenwärtigt u. bedenkt, dass in dem Uebergangs- u. Schmelzstadium der Kalkspath seine Kohlensäure nur zum Theil verliert, der Rest aber ohne Weiteres in Lösung geht. Auch hat schon Bischof nachgewiesen, dass kohlens. Kalk von geschmolzenem sowohl, als von in Lösung befindlichem kiesels. Natrium ohne Gasentwickelung gelöst wird. Hiernach wäre der ganze Schmelz- und Zersetzungsprocess durch folgende zwei Phasen ausgedrückt:

$$(\alpha) \quad 2Na_2SO_4 + C + 2SiO_2 = 2Na_2SiO_3 + 2SO_2 + CO_2$$
$$(\beta) \quad Na_2SiO_3 + CaCO_3 + SiO_2 = Na_2Ca(SiO_3)_2 + CO_2$$

Fassen wir alles bisher Gesagte kurz zusammen, so ergiebt sich, dass bei der Schmelzung eines Glassatzes von Kieselsäure, Glaubersalz, Kohle und kohlensaurem Calcium zuerst eine Umsetzung des Glaubersalzes mit Kohle und Kieselsäure zu kieselsaurem Natrium, Kohlensäure und schwefliger Säure mit einer theilweisen Zersetzung und Auflösung des kohlensauren Calciums stattfindet. Das hierbei entstehende Product hat zwar bereits einen glasartigen Charakter, jedoch geht die vollständige Zersetzung des aufgelösten Calciumcarbonates erst bei erhöhter Temperatur durch die in der Schmelze noch suspendirten Kieselsäurepartikelchen vor sich. Der Schluss der Zersetzung äussert sich zugleich in einer bedeutenden Gasentwickelung.

Es dürfte nach diesen Versuchen u. Auseinandersetzungen wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dass nicht Kohlenoxyd, wohl aber Kohlensäure beim Schmelzprocesse entsteht und die Zersetzung der Materialien im Glashafen nach Gleichung ($\alpha$) und ($\beta$) erfolgt. (Pol. J. **215**. 529.)

## Kleine Mittheilungen.

**Geglühtes Spiegeleisen statt Ferromangan beim Bessemern**, von Raymond. Es wird empfohlen, manganreiches Spiegeleisen nach Art der Glühstahlbereitung in eisernen Kisten anhaltend zu glühen, um den Kohlenstoffgehalt zu vermindern, dann das kohlenstoffarme Product wie Ferromangan beim Bessemern auf weichen oder phosphorhaltigen Stahl zu benutzen. Den Einfluss eines Glühens auf das Roheisen ergeben nachstehende Analysen:

| | a. | b. | c. | d. | e. | f. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ungegl. | Gegl. | Ungegl. | Gegl. | Ungegl. | Gegl |
| Kohlenstoff | 3,016 | 0,499 | 3,430 | 0,100 | 3,48 | 0,100 |
| Mangan | 11,636 | 10,698 | 0,529 | 0,525 | 0,585 | 0,575 |
| Silicium | — | — | 0,445 | 0,449 | 0,585 | 0,614 |
| Schwefel | — | — | 0,059 | 0,083 | 0,105 | 0,162 |
| Phosphor | 0,079 | 0,055 | 0,315 | 0,315 | 0,280 | 0,295 |

a u. b Spiegeleisen, c u. d, e u. f gewöhnliches Roheisen.

(Engin. and Min. J. **19**; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **34**. 230.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Bef-14

№ 31. **Chemisches** 4. August 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids, von E. Drechsel. — Kleine Mittheilungen. (Schluss aus Nr. 29.) — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**J. Piccard**, Zur *Bestimmung des Schmelzpunktes.* In ein zusammengebogenes U-förmiges Rohr mit einem capillaren und einem weiten Schenkel wird eine kleine Menge der betreffenden Substanz gebracht und in die untere Biegung, da wo das weitere Rohr in das capillare übergeht, eingeschmolzen, so dass sie einen kurzen Faden bildet; dann schmilzt man den weiteren Schenkel etwas oberhalb der Biegung zu, so dass ein mit Luft gefüllter Raum bleibt. Man bringt nun die so vorbereitete Röhre mit einem Thermometer in ein Luftbad und erhitzt allmälig. Sobald die Substanz geschmolzen ist, wird sie durch den Druck der erwärmten Luft im abgeschmolzenen Rohrtheile in den capillaren Schenkel hinaufgetrieben, wobei sich der Schmelzpunkt sehr scharf beobachten lässt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 687.)

**F. Pfaff**, Versuche über die *Plasticität des Eises.* (Pogg. Ann. **155**. 169.)

**G. Lundquist**, Ueber die *Wärmevertheilung im Normalspectrum.* (Poggend. Ann. 155. 146.)

**Schneebeli**, Ueber die *Anziehungs- und Abreissungszeit der Elektromagnete.* (Pogg. Ann. **155**. 156.)

**F. Schaak**, Mathematische Bestimmung der *Ableitungsstellen in telegraphischen Leitungen.* (Pogg. Ann. **155**. 164.)

**Th. Daug**, Ueber die Gestalt der *isodynamischen Flächen* um einen lothrechten Magnetstab. (Pogg. Ann. **155**. 132.)

**D. Tommasi**, Ueber eine neue *Quelle des Magnetismus.* (Pogg. Ann. **155**. 176.)

**Ch. Horner**, Ueber das *Verhalten gewisser fluorescirender Körper zum Ricinusöle.* (Pogg. Ann. **155**. 174.)

### 3. Anorganische Chemie.

**F. Kopfer**, Ueber die Einwirkung von *Mineralsäuren auf Chlorkalk.* (Ann. Chem. 177. 314; C.-Bl. 1874. 402.)

**A. Etard**, Ueber einige *Reactionen der Chromsalze.* Man kennt bis jetzt keine Reactionen, welche gestatten, sofort und beliebig die Chromoxydsalze aus der einen Modification in die andere umzuwandeln. Vf. theilt einige Reagentien mit, durch welche dies gelingt. Die grünen Salze werden violet, wenn man sie in der Kälte mit einer geringen Menge salpetrigsaurem Kali versetzt. Die carminrothe Färbung, welche sich sogleich im Augenblicke der Mischung entwickelt, verschwindet bald und geht in Blauviolet über. Schwefelcyankalium bringt diese Umwandlung, wenn auch etwas langsamer, gleichfalls hervor. Endlich giebt Essigsäure mit durch Kali frisch gefälltem grünen Chromoxyd eine carminrothe Lösung, deren Farbe sich nicht in Blauviolet umändert. Umgekehrt werden die violetten Salze in wenig Secunden grün, wenn man sie mit arsensauren Salzen oder freier Arsensäure versetzt; sie können dann durch Salpetersäure nicht wieder in die violette Modification

umgewandelt werden. Salpeters. Silber fällt aus diesen Lösungen die Arsensäure nicht. Diese Reactionen können sehr schön in Form eines *Vorlesungsversuches* zur Anschauung gebracht werden. Man füllt ein etwas weites Probirröhrchen zu drei Viertheilen mit einer verdünnten Lösung von grünem Chromchlorid, setzt 4—5 C.-C. einer Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzu und schüttelt: die Flüssigkeit wird augenblicklich violet. Lässt man hiernach mittels einer Pipette auf den Boden des Röhrchens ein wenig arsensaures Kali fliessen und schüttelt, so wird die Flüssigkeit in dem unteren Theile des Rohres wiederum lebhaft grün. Loewel nimmt vier Modificationen des Chromoxydhydrates an: 2 grüne, 1 carminviolette und 1 blauviolette. Die Farbe und die Eigenschaften der durch salpetrigsaure und arsensaure Salze veränderten Lösungen stimmt mit dieser Ansicht überein. Das carminviolette Salz, welches man durch das salpetrigs. Kali erhält, giebt mit Kalilauge einen in Ammoniak unlöslichen grauen Niederschlag, wodurch es sich sehr bestimmt von dem gewöhnlichen blauvioletten Salze unterscheidet. Das hellgrüne Salz, welches durch arsens. Kali entsteht, giebt mit Kali einen in Essigsäure unlöslichen und in Ammoniak mit blauvioletter Farbe löslichen Niederschlag. Hierdurch unterscheidet es sich ganz bestimmt von den gewöhnlichen grünen Salzen. (C. r. **80**. 1306.)

**O. Meister**, Ueber ein Vorkommen von *krystallisirtem schwefels. Eisenoxyde*. Die wohl ausgebildeten Krystalle hatten sich aus einer Eisenbeize des Handels bei längerem Stehen gebildet; allem Anscheine nach gehören sie dem klinorhombischen Systeme an und stellen Combinationen dar von Prisma, Hemipyramide, Basis- und Längsflächen, von denen namentlich die beiden letzteren Gestalten stark entwickelt hervortraten. Ursprünglich vollständig klar und durchsichtig von schön hyacinthrother Farbe bedecken sie sich schon nach kurzem Stehen an der Luft durch Verwitterung mit einem röthlichgelben Pulver. In Wasser sind sie wenig und träge löslich, von mehr Wasser werden sie besonders rasch beim Erwärmen zersetzt, leicht lösen sie sich auf in einer Lösung von Eisenvitriol u. können dann ohne Zersetzung selbst bis zum Kochen erhitzt werden; eine solche conc. Lösung gesteht beim Erkalten zu einer gallert- oder syrupartigen Masse, aus welcher selbst bei längerem Stehen nicht wieder Krystalle anschiessen. Beim Erwärmen schmilzt die Verbindung im Krystallwasser; durch längeres Erhitzen im Trockenkasten auf 110—115° lassen sich 35—36 p. c. Wasser austreiben; 10 weitere p. c. Wasser entweichen beim Glühen mit Bleioxyd. Die Analyse ergab die Formel $Fe_2O_3,2SO_3 + 15H_2O$. Berücksichtigt man, dass ca. 36 p. c. Wasser $= 12H_2O$ sich leicht austreiben lassen, daher wahrscheinlich als Krystallwasser fungiren, so würde unter Benutzung von Erlenmeyer's Ansicht über die Constitution des Eisenvitrioles die Entstehung der Verbindung aus Eisenvitriol durch Salpetersäure sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\begin{matrix} Fe\langle^{SO_4H}_{OH} + 6H_2O \\ Fe\langle^{OH}_{SO_4H} + 6H_2O \end{matrix} + H_2O + O = \begin{matrix} Fe{-}OH \\ | \\ Fe{-}OH \end{matrix}\begin{matrix} \diagup SO_4H \\ \diagdown OH \\ \diagup OH \\ \diagdown SO_4H \end{matrix} + 12H_2O.$$

Der Niederschlag, der beim Uebergiessen der Krystalle mit viel kaltem Wasser sich bildet und ebenso die gelbrothe ockrige Trübung, die beim starken Verdünnen von Eisenbeize entsteht, sind basisches Ferrisulphat u. entsprechen nahezu der Formel $2Fe_2O_3.SO_3 + 7H_2O$. Das gelbliche Filtrat enthält $Fe_2O_3$ u. $SO_3$ im Verhältnisse 2 : 7. Die Zersetzung mit kaltem Wasser erfolgt also nach der Gleichung

$$4(Fe_2O_3,2SO_3) = 2Fe_2O_3.SO_3 + 2Fe_2O_3,7SO_3.$$

Ein noch basischeres Ferrisulphat ist der Niederschlag, der mit heissem Wasser entsteht. Die Krystalle, kurze Zeit mit etwa ihrem 100fachen Gewichte Wasser gekocht, geben einen reichlichen röthlichgelben Niederschlag, der $Fe_2O_3$ und $SO_3$ im Verhältnisse 3 : 1 enthält, während im farblosen Filtrate $Fe_2O_3$ und $SO_3$ im Verhältnisse 1 : 7 sich finden. Die Zersetzung verläuft also nach der Gleichung:

$$4(Fe_2O_3,2SO_3) = 3Fe_2O_3,SO_3 + Fe_2O_3,7SO_3.$$

(Ber. Chem. Ges. **8**. 771.)

## 4. Organische Chemie.

**C. Schorlemmer**, Ueber Grove's Methode, *organische Verbindungen zu chloriren* (Ann. Chem. **177**. 301; C.-Bl. 1875. 115.)

**T. M. Morgan**, Untersuchungen über die *Paraffine des pennsylvanischen Petroleums* (Ann. Chem. **177**. 303; C.-Bl. 1875. 115.)

**C. Schorlemmer**, Bemerkungen hierzu. (Ann. Chem. **177**. 311; C.-Bl. 1875. 115.)

**A. Cahours** und **E. Demarçay**, Ueber die *Kohlenwasserstoffe*, welche bei der *Destillation der rohen Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampfe* entstehen. Durch Laurent, In der Stearinfabrik von Fournier in Marseille, erhielten die Vff. mehrere Proben eines flüch-

igen Oeles, welches entstanden war bei der Destillation der rohen Fettsäuren in einem trome überhitzten Wasserdampfes. Diese Proben bestanden erstens in 10—12 Lit. eines ahezu farblosen Oeles, welches unter 100° siedet, und zweitens aus drei Partien von je 24 is 25 Lit. eines weit weniger flüchtigen und schwach gefärbten Oeles. Das erstgenannte el wurde mit etwa dem vierten Theile seines Gewichtes conc. Schwefelsäure durch starkes chütteln gemischt und gut abgekühlt. Nach einer vierstündigen Einwirkung der Säure atte sich ein durchsichtiges, leicht bewegliches Oel abgeschieden. Dasselbe wurde mit ohlensaurem Natron, darauf mit Wasser gewaschen, 24 Stunden über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wobei die Vorlage mit Eis gekühlt war. Man konnte aus dem Destillate drei verschiedene Kohlenwasserstoffe isoliren: 1. Eine farblose, leicht bewegliche, wischen 32 und 35° siedende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,626 bei 14°. Die Analyse erselben ergab die Formel $C_6H_{12}$. Der Körper wurde weder durch Brom noch durch alpetersäure und conc. Schwefelsäure angegriffen und erwies sich als *Amylwasserstoff*. Er sorbirt Chlor im zerstreuten Lichte und bildet *Amylchlorür*. 2. Eine sehr bewegliche, rblose, in beträchtlicheren Mengen als die vorige auftretende Flüssigkeit, welche zwischen und 70° siedet und das spec. Gew. 0,667 bei 13° hat. Die Analyse ergab die Zusammenetzung des *Hexylwasserstoffes*, $C_{12}H_{14}$. Durch vorsichtige Einwirkung von Chlor erhielt an Hexylchlorür, dessen Siedepunkt 125—128° und spec. Gew. 0,895 bei 13° gefunden rde. Mit alkoholischem Kali entstand aus letzterem *Hexylen*. 3. Eine farblose, leicht wegliche, zwischen 96 und 98° siedende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,693 bei 12°; *eptylwasserstoff*, $C_{14}H_{16}$. — Die drei anderen Proben, welche zusammen etwa 75 Lit. beigen, lieferten höher siedende Producte. Durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure, aschen mit kohlensaurem Natron und Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Fractioniren konnten daraus 5 Kohlenwasserstoffe abgeschieden werden: 1. *Heptylwasserstoff*, t dem oben erwähnten völlig übereinstimmend; 2. *Octylwasserstoff*, $C_{16}H_{18}$, zwischen 118 d 120° siedend, spec. Gew. 0,723 bei 13°, giebt mit Chlor behandelt *Octylchlorür*, bei 182° ·dend, spec. Gew. 0,850; letzteres mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kali behandelt gab *Essigsäureoctyläther*, bei 205—207° siedend; 3. *Nonylwasserstoff*, $C_{18}H_{20}$, bei 138 i 140° siedend, spec. Gew. 0,744 bei 13°; 4. *Decylwasserstoff*, $C_{20}H_{22}$, zwischen 158 u. 160° dend, spec. Gew. 0,758 bei 14°; 5. *Undecylwasserstoff*, $C_{22}H_{24}$, zwischen 176 u. 178° siedend, spec. Gew. 0,770 bei 14°; 6. endlich eine geringe Menge eines bei 200° siedenden Oeles, ssen Dichte 0,784 bei 14° betrug. Analyse und Dampfdichtebestimmung liessen dasselbe *Duodecylwasserstoff* erkennen. Zwischen 200 und 300° gingen noch höhere Fractionen er, doch liess sich nur etwa bei 280° ein Stillstand des Thermometers beobachten. Bei ser Temperatur wurde noch eine geringe Menge einer Flüssigkeit aufgefangen, welche 13° das spec. Gewicht von 0,846 besass. Dieser Körper scheint der *Cetylwasserstoff* $H_{34}$ zu sein.

Eine Vergleichung dieser Producte mit den von Pelouze und Cahours früher (C.-Bl. 2. 764; 1864. 329) aus dem amerikanischen Petroleum abgeschiedenen Kohlenwasserstoffen zeigte eine völlige Identität beider Reihen von Verbindungen, und hiernach gewinnt Ansicht an Wahrscheinlichkeit, nach welcher das Petroleum aus Substanzen entstanden , welche Kohlenstoff und Wasserstoff nahezu im Verhältnisse von 1:1 enthalten, also fetten Körpern oder analogen Verbindungen. (C. r. **80**. 1568.)

**E. ter Meer**, Ueber *Dinitroäthan*. Dieser Körper entsteht, wenn man die gelb gebte Mischung von 19 Thln. Monobromnitroäthan, etwas Alkohol und einer conc. Lösung i 11 Thln. Kaliumnitrit in Wasser allmälig unter Schütteln mit alkoholischem Kali versetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt und der heftige, zu Thränen reizende Geruch Monobromnitroäthans verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird mittels der Luftpe abfiltrirt, die Krystalle mit Alkohol und Aether ausgewaschen und aus möglichst ig heissem Wasser umkrystallisirt. Die Reaction ist:

$$\ominus H_2.\ominus(NO_2)BrH + KNO_2 + KH\ominus = \ominus H_2.\ominus(NO_2)_2K + KBr + H_2\ominus.$$

s Dinitroäthankalium bildet goldgelbe rhombische oder sechsseitige kleine Tafeln oder h lange Nadeln oder Prismen; es explodirt schon bei losem Schlage, ist in heissem sser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich mit intensiv gelber Farbe. — Behandelt a Aethylnitrolsäure in wässeriger Lösung mit Brom und fügt Kalilauge hinzu, so scheidet i eine reichliche Menge von Dibromnitroäthan ab. Versetzt man dasselbe mit alkoholem Kali, so geht es in Dinitroäthankalium über:

$$\ominus H_2.\ominus(NO_2)Br_2 + 2KH\ominus + KNO_2 = \ominus H_2.\ominus(NO_2)_2K + 2KBr + H_2\ominus + \ominus.$$

r. Chem. Ges. **8**. 793.)

**V. Meyer**, Ueber *Dibromnitropropan* und *Brompikrin*. Vermischt man Nitromethan einem Ueberschusse von Brom, fügt unter Abkühlung allmälig verdünnte Kalilauge zur Neutralisation des Broms hinzu und setzt dann nochmals Brom bis zur starken Färg und darauf Kali bis zur Entfärbung zu, so scheidet sich eine grosse Menge eines weren Oeles ab. Man wäscht dasselbe mit conc. Kalilauge, dann mit Wasser und delirt es mit Wasser über. So erhält man eine reichliche Menge Brompikrin, welches in Kälte zur Krystallmasse erstarrt, und das sowohl durch Beobachtung aller charakteris-

tischen Eigenschaften, wie Bestimmung des Bromgehaltes, als solches erkannt wurde. In gleicher Weise wurde aus primärem Nitropropan ohne Nebenproducte Dibromnitropropan erhalten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 816.)

**A. Buttlerow,** Ueber das *Pentamethyläthol.* (Ann. Chem. **177**. 176; C.-Bl. 1875. 194.)

**J. W. Brühl,** *Constitution der ganz substituirten Amido- und Phosphidoverbindungen.* (Ann. Chem. **177**. 199; C.-Bl. 1875. 407.)

**W. Weith** und **Al. Landolt,** Zur *Synthese aromatischer Säuren.* Da die Senföle durch Ersetzung von $NH_2$ durch NCS aus den primären Aminen entstehen und bei dieser Reaction ebenso wie bei der Entschwefelung derselben durch Kupferpulver (Weith) und beim Uebergange der hierdurch gebildeten Nitrile in Säuren den bisherigen Erfahrungen zufolge eine Atomwanderung am aromatischen Kerne nicht eintritt, so können diese Reactionen zweckmässig als ein Mittel benutzt werden, um durch Ueberführung von Amiden in Säuren von bekannter Constitution die Structur der ersteren zu ermitteln.

1. *Ueberführung von Bromanilin* (Schmelzp. 63°) in *Parabrombenzoësäure.* Das Bromanilin wurde durch Erhitzen von Bromacetanilid (nicht wie gewöhnlich mit Alkalien, sondern) mit conc. Salzsäure dargestellt. Es bildete nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Oktaëder vom Schmelzp. 63—64°. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol verwandelt man es in gebromten Diphenylsulphoharnstoff, und um aus diesem das gewünschte Bromphenylsenföl zu gewinnen, erhitzten die Vff. denselben mit conc. Salzsäure auf 150—160°, wobei sich der Harnstoff in salzs. Monobromanilin u. Bromphenylsenföl spaltete. Das erstere wurde wiederum in Sulphoharnstoff verwandelt und daraus eine neue Quantität Bromphenylsenföl erhalten. Letzteres, welches ganz die von Otto bereits angegebenen Eigenschaften besass, wurde im Wasserstoffstrome mit Kupferpulver erhitzt und das dadurch erhaltene Nitril durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° ohne Weiteres in die zugehörige Säure, *Parabrombenzoësäure*, übergeführt. Dieselbe ist in heissem Wasser nur sehr wenig, in kaltem kaum löslich. Aus Aether krystallisirt sie in feinen farblosen Nadeln, Schmelzp. 250°. Da nach den Untersuchungen von Petersen, Wurster, Salkowski u. A. dargethan ist, dass das bei 63° schmelzende Bromanilin der Parareihe angehört, so stehen die obigen Resultate hiermit in völligem Einklange.

2. *Ueberführung des Toluidins der Oxybenzoëreihe in Metatoluylsäure und Isophtals* Das Metatoluidin wurde im Wesentlichen nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg, jedoch mit der Abänderung dargestellt, dass man statt Diazonitrotoluolsalz darzustellen u. dasselbe mit Alkohol zu versetzen direct das aus Paratoluidin dargestellte Nitrotoluidin in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol eintrug. Durch mehrtägiges Erhitzen desselben in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff wurde *Dimetatolylsulphocarbamid* dargestellt; dieser Harnstoff bildet concentrisch gruppirte farblose Nadeln, die sich spurweise in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen. Schmelzp. 122°; durch Erhitzen mit conc. Salzsäure geht er leicht in *Metatolylsenföl* über, welches eine farblose, bei —20° noch nicht erstarrende, bei 244° (732,2 Mmtr.) siedende Flüssigkeit bildet. Es wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrome mit Kupferpulver entschwefelt und das Nitril mit Salzsäure auf 190—200° erhitzt, wodurch Metatoluylsäure erhalten wurde, welche alle Eigenschaften der bekannten Metatoluylsäure zeigte. Dieselbe ging durch Oxydation mit Chromsäuremischung in Isophtalsäure über, während bekanntlich die Orthotoluylsäure bei gleicher Behandlung vollständig verbrannt wird und schon beim ersten Aufkochen reichlich Kohlensäure liefert. — Durch Ueberführung des Beilstein'schen Metanitrotoluols in Isophtalsäure ist ein neuer bestimmter Beweis für den Zusammenhang der Oxybenzoësäurereihe mit der der Isophtalsäure beigebracht. Mit dieser Umwandlung ist gleichzeitig durch ein und dieselbe Reaction ein vollständiger Uebergang von den 3 Reihen monosubstituirter Toluole zu der der Benzoldicarbonsäuren hergestellt:

| | | |
|---|---|---|
| Orthotoluidin | Metatoluidin | Paratoluidin |
| Orthotoluylsäure | Metatoluylsäure | Paratoluylsäure |
| Phtalsäure | Isophtalsäure | Terephtalsäure. |

(Ber. Chem. Ges. **8**. 714.)

**M. Jaffé,** Ueber die *Urocaninsäure.* So nennt Vf. die Säure, welche er vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 53) aus dem Harne eines mit Nitrotoluol gefütterten Hundes abgeschieden hat. Er hat das damals gesammelte Material benutzt, um die Eigenschaften derselben genauer festzustellen. Sie schmilzt bei 212—213° unter stürmischer Gasentwickelung (Wasserdampf, Kohlensäure) und hinterlässt ein Umwandlungsproduct, welches Vf. *Urocanin* nennt, eine in kaltem Wasser schwer lösliche Base, die mit Mineralsäuren lösliche Salze u. ein Chlorplatinat von der Formel $C_{10}H_{10}N_4O\,2HCl + PtCl_4$ giebt, wonach der Base selbst die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_4O$ zukommen würde. Das Urocanin entsteht aus der Urocaninsäure durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser:

$$C_{12}H_{12}N_4O_4 - CO_2 - H_2O = C_{11}H_{10}N_4O.$$

Diese Umwandlung erfolgt fast quantitativ, wie Vf. durch einen besonderen Versuch nachgewiesen hat. Schliesslich hebt Vf. noch die Analogie, welche bei wesentlicher Ver-

iedenheit in den sonstigen Eigenschaften zwischen der Urocaninsäure und einem anderen standtheile des Hundeharnes, der Kynurensäure, besteht, hervor. Letztere geht MEIDEBERG und SCHULTZEN) ebenfalls unter Abspaltung von $CO_2$ in eine Base über, das urin: $C_{20}H_{14}N_2O_6 - CO_2 = C_{16}H_{14}N_2O_2$.
r. Chem. Ges. 8. 811.)

**M. Nencki**, Ueber das *Indol*. Den rothen Indolfarbestoff (vgl. NENCKI C.-Bl. 1875. 262) t Vf. jetzt nach einer näher beschriebenen Darstellungsweise im reinen Zustand erhalten d durch die Analyse, sowie durch das Verhalten desselben gegen Alkadien und Reducsmittel nachgewiesen, dass 1. das Moleculargewicht des Indols = $C_{16}H_{14}N_2$ und 2. der he Farbstoff selbst *salpetersaures Nitrosoindol* ist, $C_{16}H_{13}(NO)N_2NO_3H$. Das freie Nitrosolol konnte nicht im reinen Zustande erhalten werden. Aus der alkalischen Lösung des trosoindols scheidet sich durch Salzsäure das sehr unbeständige salzsaure Salz in rothen orphen Flocken ab und durch Essigsäure erhält man zunächst gelbe Flocken, die aber r rasch schön roth werden und keine Essigsäure enthalten. Doch scheint dieses Proct nach dem Auswaschen nicht mehr Nitrosoindol, sondern Nitroindol zu sein. Durch lucirende Agentien in saurer oder alkalischer Lösung wird die rothe Nitrosoindollösung ch entfärbt. Die geringen Quantitäten, mit denen Vf. arbeitete, haben ihn bis jetzt verdert, das Amidoindol zu erhalten; dagegen hat er durch Reduction mittels alkoholischen wefelammoniums das Hydroazoindol $C_{16}H_{12}N.NH-NH.C_{16}H_{12}N$ dargestellt. Letzteres d durch Säuren und Alkalien in einen Farbstoff übergeführt, welcher wahrscheinlich oindol ist und den Vf. noch genauer untersuchen wird.

Das Indol ist ein bei der Digestion mit Pankreas aus dem Eiweiss entstehendes Proct. Daneben entsteht Valeriansäure; andere Fettsäuren konnten nicht mit Sicherheit hgewiesen werden. Mit oxydirenden Agentien (Chromsäuremischung, Salpetersäure, ors. Kali und Salzsäure) geht es in harzige Producte und rothe Farbstoffe über. Seine wandlung in *Indigblau* gelang, indem man bei Zimmertemperatur einen langsamen om durch stille elektrische Entladung ozonisirter Luft durch in Wasser suspendirtes lol streichen liess; doch war die Ausbeute sehr gering. Diese Beobachtung liefert ein entliches Moment für die Beurtheilung des Oxydationsmodus im Thierkörper.

Bei der künstlichen Pankreasverdauung, durch welche das Indol gewonnen wurde, len, sobald man Drüsensubstanz und nicht das künstliche Ferment anwendet, die nieen Organismen nie, wie aus den Versuchen HÜFNER's hervorgeht (C.-Bl. 1874. 549; 1875. ). Wenn nun nach übereinstimmenden Angaben von KÜHNE und HÜFNER das reine kreasferment nicht im Stande ist aus dem Eiweiss Indol zu bilden, so unterliegt es trotzn keinem Zweifel, dass das Indol ein normales Product der Darmverdauung ist. Denn gesehen davon, dass in den Excrementen sich stets Indol nachweisen lässt, ist das conte Auftreten des Indigblau's im Harne, das ja unzweifelhaft vom Indol abstammt, ein ht minder sicherer Beweis dafür. Wenn die Bildung des Indols bedingt ist durch den nsprocess der Bakterien, so finden hier die Resultate der Pasteur'schen Untersuchungen Neuem ihre Bestätigung, denn schwerlich dürfte jemandem, der sich mit der mikropischen Untersuchung des normalen Darminhalts beschäftigte, die Anwesenheit der rococcen und Bakterien entgehen. Es geht hieraus hervor, dass die normale Darmverung zum guten Theil Fäulniss d. h. Zersetzung des Albumins durch niedere Organisist. (Ber. Chem. Ges. 8. 722.)

**N. Zinin**, *Derivate des Lepidens*. Schon früher (C.-Bl. 1872. 101) hat Vf. gefunden, s das nadelförmige Oxylepiden beim Ueberhitzen in zwei isomere Verbindungen zerfällt. r leicht geschieht dieses Zerfallen, wenn man den Körper mit alkoholischer Kali- oder ronlauge 12 Stunden hindurch an einem aufsteigenden Kühler erhitzt. Aus 20 Grm. elförmigen Oxylepidens erhält man 15 Grm. der isomeren oktaëdrischen Verbindung. d das Erhitzen nicht vorsichtig betrieben, so erhält man nebenbei ein ölförmiges Pro, was der Grund ist, dass Vf. nur sehr wenig der oktaëdrischen Verbindung erhalten nte. Die oktaëdrische Verbindung wurde auf zwei Arten reducirt (Zink und Essigre und Natriumamalgam). In beiden Fällen bildet sich dabei $C_{28}H_{22}O_2$, *Hydroxylepiden*, ge Nadeln, die bei 251° schmelzen. Oxydirt man die oktaëdrische Verbindung, so erhält Blättchen der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}O_2$, die bei 164° schmelzen, 1 Thl. derselben sich in 10 Thln. kochendem Alkohol, 4 Thln. Aether. Ferner sind sie in Essigsäure ht löslich. Dieses Oxydationsproduct ist isomer dem Dioxylepiden, welches von Vf. der nadelförmigen Modification des Oxylepidens erhalten wurde (a. a. O). Eine siede alkoholische Aetzkalilösung wirkt auf die Verbindung nicht ein, während das Diepiden bei derselben Reaction in Desoxybenzoin und Benzoësäure zersetzt wird. Durch andeln von Lepiden mit Phosphorpentachlorid hat Vf. früher das Dichloroxylepiden gestellt. Auch beim Ueberhitzen dieses Körpers entstehen zwei isomere Verbindungen. neue Verbindung $C_{28}H_{20}Cl_2O_2$ ist in Aether, Alkohol und Essigsäure leicht löslich. hl. löst sich in 16 Thln. kochender Essigsäure und krystallisirt aus dieser Lösung in mbischen Krystallen, die bei 182° schmelzen und bei 200° $1H_2O$ verlieren. Neben dieser bindung bildet sich eine isomere, die in Alkohol und Aether fast unlöslich ist; 1 Thl.

derselben löst sich in 36 Thln. kochender Essigsäure; sie schmilzt bei 230° und hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$. Reducirt man diese Verbindung mit Essigsäure und Zink, so erhält man lange Nadeln $C_{28}H_{18}Cl_2O$, die bei 166° schmelzen. 1 Thl. löst sich in 12,5 Thln. kochender Essigsäure, in 174 Thln. kochendem 95 procentigen Alkohol. Neben diesem Körper bildet sich bei der Reduction ein schwerer löslicher Körper derselben Zusammensetzung $C_{28}H_{20}Cl_2O_2$, *Hydrodichloroxylepiden*, der 205 Thle. kochender Essigsäure zur Lösung erfordert. Er krystallisirt in flockigen, sehr langen Nadeln, die bei 261° schmelzen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 695.)

**V. Meyer** und **G. Ambühl**, Vorläufige Mittheilung über eine *neue Classe Azoverbindungen*. Vermischt man wässrige Lösungen von schwefels. Diazobenzol und Natriumnitroäthan, so entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5—N=N—C_2H_4NO_2$, welchen die Vff. *Azo-Nitroäthyl-Phenyl* nennen:

$$\underset{\text{Schwefels. Diazobenzol}}{C_6H_5.N_2.SO_4H} + \underset{\text{Natriumnitroäthan}}{C_2H_4(NO_2)Na} = SO_4HNa + \underset{\text{Azo-Nitroäthyl-Phenyl.}}{C_6H_5.N_2.C_2H_4NO_2}$$

Dieser Körper bildet aus Alkohol krystallisirt orangefarbene rechtwinkelige Blättchen, die in Aether und heissem Alkohol leicht, in kaltem Wasser nur spurenhaft löslich sind; schmilzt bei 136—137° unter Zersetzung, hat saure Eigenschaften, löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder in gelben Flocken gefällt. Die Vff. werden diese Reaction auch auf andere Verbindungen ausdehnen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 751.)

**F. Fittica**, Ueber die *vierte Nitrobenzoësäure*. Vorläufige Mittheilung in Bezug auf die Berichtigungen von Griess und Ladenburg (C.-Bl. 1875. 358). Vf. hält an der Existenz der beiden bei 125 (jetzt 127°) und 178° schmelzenden Säuren fest und hofft bei einer Revision seiner Arbeiten auch die Constitution derselben noch aufzuklären. (Ber. Chem. Ges. **8**. 710.)

In einer späteren Publication theilt Vf. mit, dass er neuerdings auch den als Metanitrobenzoësäure gekannten Körper aus einem Gemisch, das neben diesem letzteren noch die „vierte" Nitrosäure enthielt und welches bei etwas höherer Temperatur entstanden war, als das früher von ihm erwähnte (138—141° Schmp.), erhalten hat. Aus dem schwerlöslichen Theil der Bariumsalze desselben wurde eine Nitrobenzoësäure abgeschieden, die genau bei 140° schmolz und einen mehr herben, als bitteren Geschmack besass. Die daraus gewonnene Amidosäure zeigte den Schmelzpunkt bei 174°, war in kaltem Wasser schwierig, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, ganz nach den Angaben von Hübner und Biedermann, und gab ein Zinndoppelsalz, aus weissen, kleinen Nadeln bestehend, welches bei höherer Temperatur als 250° unter Bräunung schmolzen und in Wasser, Alkohol und heisser Salzsäure leicht löslich waren. Obgleich nun durch die Publicationen von Griess, Erlenmeyer, Ladenburg, Hübner schon die bei 141° schmelzende Metanitrobenzoësäure als einheitliche Substanz reclamirt worden ist, so hält Vf. doch diese Mittheilung nicht zurück, einmal, weil er es lebhaft bedauert, den genannten Forschern gegenüber vielleicht zu schnell fertig in seinen Schlüssen gewesen zu sein, zweitens aber, weil dadurch die Existenz der bei 127° schmelzenden Säure gesicherter erscheint. Er hat beide miteinander verglichen und wird die Resultate später ausführlich veröffentlichen. Vorläufig erwähnt er, dass die Amidosäuren beider wesentlich verschieden sind. Was dagegen die „fünfte Dinitrobenzoësäure" (C.-Bl. 1875. 357) betrifft, so widerruft er seine früheren Mittheilungen und erklärt die aus Orthonitrotoluol erhaltene Säure für Mononitrophtalsäure. (Ber. Chem. Ges. **8**. 741.)

**L. Klobukowski** und **E. Nölting**, Ueber *Rufigallussäure*. Die Vff. haben die Beobachtung Jaffé's, dass diese Säure mit Zinkstaub Anthracen liefert, bestätigt gefunden. Diese Angabe war bekanntlich von Lauth und Grimaux bestritten worden. Schiff stellt für die Rufigallussäure die Formel $<^{C_6H_2(OH_2)CO}_{C_6H_2(OH_2)CO}>O$ auf; die Vff. halten aus verschiedenen, hier nicht näher zu erörternden Gründen die Formel $C_6H(OH)_2<^{CO}_{CO}>C_6H(OH)_2$ für wahrscheinlicher. (Ber. Chem. Ges. **8**. 819.)

**E. Nölting** und **G. Wrzesinski**, Untersuchung des *Para- und Orthojodphenols*. Dieselben wurden aus den beiden Nitrophenolen, durch Amidirung, Diazotirung und Behandlung mit HJ erhalten. Das Parajodphenol aus Nitrophenol Schmp. 114°, welches nach Kekulé durch Schmelzen mit KOH bei 165° glatt in Hydrochinon übergeht, liefert bei höheren Temperaturen Resorcin. Das Orthojodphenol (aus Nitrophenol Schmp. 45°), welches bisher noch nicht rein bekannt gewesen zu sein scheint, ist nicht ein bei — 23° noch nicht erstarrendes Oel, sondern ein schön krystallisirter, bei 43° schmelzender Körper. Ausführlichere Mittheilungen über diese Arbeiten sollen demnächst gemacht werden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 820.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**P. Picard,** Beobachtung über die *Zuckerbildung bei einigen Seethieren.* Zur Bestimmung des Glykogengehaltes der Leber wurde das Glykogen dargestellt, in Zucker übergeführt und dieser mit Fehling'scher Lösung titrirt. Bei verschiedenen Species von Knochenfischen (unter normalen Verhältnissen und bei guter Fütterung) wechselt der Glykogengehalt der Leber von 1,1—6,4 p. c.; bei Knorpelfischen von 0,3—1,6. Die Differenz erklärt sich dadurch, dass die Leber der letzteren voluminöser ist. Auf das Körpergewicht der Thiere hingegen stimmt der Glykogengehalt nahe überein. In der Leber von Hummern fanden sich 0,4—0,5 p. c., von Krabben 0,3 p. c. Glykogen. Beim Tintenfisch 0,2 p. c. Auch bei Echinodermen, Polypen und Schwämmen konnte Glykogen nachgewiesen werden. Zucker fand sich regelmässig, doch verläuft die Umwandlung von Glykogen in Zucker bei den Fischen im Allgemeinen langsam. Bei niederen Thieren, Crustaceen, Mollusken etc. konnte Zucker nicht nachgewiesen werden. (Ref. von Salkowski im med. C.-Bl. 13. 462.)

**A. Röhrig,** Ueber die Zusammensetzung u. das Schicksal der *in das Blut eingetretenen Nährfette.* 1. Die Angabe der Lehrbücher, dass das Blut Seifen enthalte, muss bei dem Gehalte desselben an Kalksalzen auffallend erscheinen. In der That giebt nun auch Blutserum mit Seifenlösung einen allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag von Kalkseife; das Blutserum kann somit keine Seifen enthalten. Die directe Untersuchung hierauf ergab dem Vf. stets negative Resultate. 2. Ueber den Fettgehalt des Blutes liegen genauere Untersuchungen nicht vor. Zur Bestimmung des Fettes im Blutserum wurde dasselbe mit dem mehrfachen Volumen Alkohol geschüttelt und mit Alkohol und Aether vollständig extrahirt. Der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand, der aus Fetten, Cholesterin und Lecithin besteht, wurde zunächst gewogen und darin nach bekannten Methoden das Cholesterin, mitunter auch das Lecithin bestimmt. Das Blut wurde sofort mit der gleichen Menge Wasser und 2 C.-C. einer 1-procentigen Oxalsäurelösung versetzt um die Gerinnung zu verhindern, und im Uebrigen ebenso verfahren. Doppelte Bestimmungen nach dieser Methode zeigten gute Uebereinstimmung. 3. Mit Hülfe dieser Methoden sollte zunächst festgestellt werden, wie schnell Fett, direct in die Blutbahn eingeführt, wieder aus dem Blut verschwindet. Es diente hierzu eine Emulsion, durch Schütteln von Olivenöl mit Wasser und etwas kohlensaurem Natron hergestellt. Dieselbe wurde in eine Arterie nach der Peripherie zu injicirt. (Bei Injection in die Vena jug. externa starben die Thiere schon nach 10—15 Minuten oder bekamen mindestens heftige Dyspnoë, Hirnerscheinungen etc.) Die Injection geschah durch Druck einer Quecksilbersäule. Das Blut wurde unmittelbar vor der Injection untersucht, nach derselben (aus dem centralen Ende der Arterie) und einige Zeit später. In einem Versuche enthielt das Blut unmittelbar vor der Injection 0,504 p. c., unmittelbar nach derselben 0,668 p. c., 30 Minuten später 0,636 p. c. Die Vermehrung ist erkennbar, aber gering. In den folgenden Versuchen wurde die Injectionsdauer, welche im ersten Versuche 65 Minuten betragen hatte, abgekürzt; die Differenzen wurden grösser, aber nicht sehr erheblich. 4. Bei der Schwierigkeit des ganzen Verfahrens zog Vf. es jetzt vor, einen anderen Weg einzuschlagen. Die Hunde erhielten, nachdem sie vorher gehungert, eine grössere Quantität Schweineschmalz. 1 Stunden nach der Fütterung wurde der Ductus thoracicus, die Vena subclavia und die Lymphstämme der Brust und des Halses beiderseits unter sorgfältiger Vermeidung von Blutungen unterbunden. In allen Fällen stieg der Fettgehalt nach der Fütterung und nahm nach Verschluss des Ductus thoracicus wieder ab. Das Cholesterin zeigte einen ziemlich constanten Werth. In Versuch I wurde gefunden

| | Fett | Cholesterin |
|---|---|---|
| Kurz vor der Fettfütterung | 0,74 | 0,11 |
| Unmittelbar nach der Ligatur | 1,24 | 0,21 |
| 3 Stunden „ | 0,89 | 0,19 |
| 8½ „ „ | 0,52 | 0,18 |
| 22 „ „ | 0,50 | 0,19 |

Das Cholesterin stammt ohne Zweifel aus der bei Fettfütterung reichlich ergossenen Galle. Der Fettgehalt des Blutes beträgt nach mehrtägigem Fasten 0,5—0,7 p. c.; er kann nach Fettfütterung bis 1,25 p. c. steigen. Der Fettgehalt sinkt nach Unterbindung des Ductus thoracicus, Anfangs schnell, dann langsamer. Im Maximum beträgt die Fettabgabe 0,15 p. c. pro Stunde, für das ganze Blut eines grossen Hundes also ca. 1,5 Grm. Vergleicht man damit einen Versuch von Fr. Hofmann, so verliessen dort in 5 Tagen 1825 Grm. Fett das Blut, also pro Stunde mindestens 15 Grm. Die Differenz ist vorläufig nicht erklärlich. Die Fette verlassen das Blut vielleicht nicht, ohne eine Veränderung zu erfahren. Dafür spricht das Constantbleiben des Cholesteringehaltes und der Umstand, dass die Lymphgefässe der betreffenden Extremität kein Fett enthalten. Vf. vermuthet, dass die Fette

vielleicht direct im Blut unter Bildung von Kohlensäure oxydirt würden. Ein dahin zielender Versuch gab indessen ein negatives Resultat. (Med. C.-Bl. 1875. 423.)

**Kaiser**, Das *Verhalten von Meerwasser zu Blei.* Vf. hat Meerwasser aus dem Golf von Neapel 4 Tage lang mit Bleischnitzeln unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen, ohne nach dieser Zeit eine nachweisbare Spur von Blei in dem Wasser aufzufinden. Die ursprünglich glänzenden Schnittflächen der Bleischmelze hatten sich jedoch mit einer aus einer unlöslichen Bleiverbindung bestehenden Schicht überzogen, welche durch Behandlung mit weinsaurem Ammoniak in Lösung ging und die bekannten Bleireactionen gab. Da man in neuerer Zeit vorgeschlagen hat, bei Seewasser-Aquarien die bisher gebräuchlichen Glasröhren durch Bleiröhren zu ersetzen, so zeigt diese Untersuchung, dass ein Nachtheil für die im Aquarium lebenden Seethiere nicht erwächst. (Arch. Pharm. [3] **6**. 405.)

**R. Buchheim**, Ueber die *Wirkung des Jodkaliums.* (N. Rep. Pharm. **24**. 281.)

**H. Kämmerer**, *Arzneiliche Wirkungsweise des Jodkaliums.* Bemerkung zu dem vorhergehenden Artikel von Buchheim. (N. Rep. Pharm. **24**. 300.)

**O. Volkmer**, Das *Wasser des k. k. Artillerie-Arsenals in Wien.* Als Beitrag zur Kenntniss der *Beschaffenheit des Wassers von Wien.* (Wien. Sitz.-Ber. **170**. 533.)

## 7. Analytische Chemie.

**D. Hayes**, Ueber die *Bestimmung des Schwefels* in Steinkohlen, Coakes, Schwefelkies, Schiesspulver etc. Ein Grm. Steinkohle oder Coakes, fein gepulvert, mit einem Grm. reinen Kalks vermischt und mit hinreichender Quantität destillirten Wassers zu einer dünnen Paste von der Consistenz des Rahmes, durch's Umrühren mit einem kurzen Glasstäbchen gebildet, wird in einen Platintiegel von 9 Cmtr. Durchmesser und 13 Cmtr. Tiefe (bei verticalen Seitenwänden) etwa 30 Grm. wiegend, gethan und dabei ganz besonders darauf geachtet, dass beim Umrühren jedes Theilchen von dem Brennstoffe in vollkommene Berührung mit der Lösung des Kalkhydrates gekommen ist. Der Tiegel wird nun auf einer dicken Gusseisenplatte durch einen Bunsen'schen Brenner erhitzt, und sobald die Masse trocken wird, was sehr leicht zu erzielen ist, wird sie zu einem groben Pulver zerstossen, welches hiernach unter einer Muffel, innerhalb etwa 20 Minuten, bis zur hellen Rothgluth gebracht, während dieser Zeit sämmtliche Kohle durch Verbrennung verliert. Den Tiegel lässt man nun erkalten und fügt dann 3 C.-C. von einer conc. Lösung von salpetersaurem Ammonium hinzu. Bei dieser Hinzufügung muss Sorge getragen werden, dass die Lösung sich nicht zu schnell mit der Probe mischt, weil sonst Verlust an der Substanz zu befürchten ist, da das Calciumoxyd sehr energisch auf das Ammoniumsalz einwirkt. Es ist am besten, einen Theil des Kalkes von dem Boden des Platintiegels abzulösen und die obige Lösung nach u. nach tropfenweise auf den blossen Fleck durch eine kleine Röhre zu träufeln. Die Masse wird dann wieder zur Trockne gebracht und 5 Minuten in Rothglühhitze erhalten, hiernach abgekühlt und in verdünnter HCl gelöst, wonach der Schwefel in der gewöhnlichen Weise als $BaSO_4$ bestimmt wird. Eine einfache Abänderung des hier besprochenen Processes ist bereits seit langer Zeit hier in Ausübung, um den Schwefel in Kohlen, Coakes, Schwefelkies, Schiesspulver etc. mit Genauigkeit zu bestimmen. Etwa 1 Grm. der zu analysirenden Substanz, fein gepulvert, wird dem Volumen nach in einer vier- oder fünffachen starken Lösung von reinem Natronhydrate in Alkohol auf wenige Minuten in einem Platintiegel eingeweicht; dann werden 4 oder 5 Grm. reines Kalkhydrat nach und nach hinzugefügt und die ganze Masse, welche etwa die Consistenz von dickem Rahme hat, wird wiederum durch einen starken Platindraht aufgerührt, jedoch ohne Hinzufügung von Wasser. Der andere Theil des Processes ist dem gleich, der oben beschrieben wurde; obgleich in vielen Fällen das Nitrat des Natriums direct mit aufgerührt sein mag und an die Stelle von $^1/_2$ oder $^1/_3$ Kalk tritt, so wird doch die folgende Verbrennung mit Ammoniumnitrat vermieden. Die Vortheile des Gebrauches der Alkohollösung des Natronhydrates bei dieser Analysirmethode sind wichtig. Sie sichert die vollständige Bedeckung und Durchdringung jedes Theilchens der pulverisirten Substanzen, die mit reiner Soda behandelt werden; sie erleichtert die vollkommene Mischung der Materialien beim Umrühren, und sie setzt den Operateur in den Stand, den Tiegel sogleich, ohne vorheriges Trocknen, der Hitze auszusetzen, da der Alkohol verbrennt, ohne irgend etwas davon zu verspritzen oder die Gefahr des Verlustes an Material herbeizuführen. Die Lösung des Natronhydrates im Alkohol und das reine Kalkerdehydrat in Pulverform sind leicht bereitet und sind sehr nutzbare Reagentien in den chemischen Laboratorien zu verschiedenen Zwecken. (Amer. Chem. **5**; B.- u. H.-Ztg. **34**. 228.)

**E. Kopp**, Methode zur *Bestimmung von Chlor, Brom und Jod* in organischen Verbindungen. Wenn es sich darum handelt, hochnitrirte Substanzen zu analysiren, welche neben $N\Theta_3$ auch Chlor, Brom oder Jod enthalten, so kann folgende Methode mit Vortheil angewendet werden. Man bedient sich einer ungefähr 60 Cmtr. langen und 5—6 Mm. inneren Durchmesser haltenden Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen ist. Es

kann jede ordinäre, etwas starke Gasentbindungsröhre benutzt werden. Die organische Substanz wird zur leichteren Regulirung der Zersetzung mit reinem Eisenoxyd (durch Glühen von umkrystallisirtem Eisenvitriol dargestellt) innig gemischt, zuerst in die Röhre eingebracht, so dass sie eine lockere Colonne von 12—18 Cmtr. Länge bildet. Mit etwas Eisenoxyd wird nachgespült. Auf diese Schicht werden auf eine Länge von 20—25 Cmtr. mehrere enggewundene Spiralen von ziemlich feinem Eisendrahte niedergeschoben und den Rest der Röhre füllt man mit porösen Krusten von entwässerten, reinen Sodakrystallen. Man erhält dieselben mit der grössten Leichtigkeit, indem man einige Krystalle von reinem Natriumcarbonat in einer Platinschaale bei einer nicht bis zum Schmelzen des Salzes steigenden Temperatur vollständig entwässert. Man bringt nun den Theil der Röhre wo die Eisenspiralen sich befinden, zum Glühen und rückt mit der Hitze nach und nach zum geschlossenen Ende der Röhre Bei dieser Temperatur wird die im Contact mit Eisenoxyd sich befindende organische Substanz vollständig zersetzt. Sollte selbst eine partielle Verflüchtigung Statt finden, so findet sicher die Zersetzung auf den Eisenspiralen Statt. In welcher Form auch die Halogene sich entwickeln mögen, sie werden vom glühenden Eisen, welches im Ueberschusse da ist, als wenig flüchtiges $Cl_2Fe$, $Br_2Fe$ u. s. w. zurückgehalten. Spuren von $Cl_2Fe$, $Br_2Fe$, welche verdampfen könnten, werden vom Natriumcarbonat zersetzt und das Halogen fest gebunden. Die Operation kann in relativ kurzer Zeit vollzogen werden. Die Röhre wird nach dem Erkalten äusserlich gereinigt, auf einem Papier in Stücke zerschnitten und nun Alles in einen Kolben mit etwas destillirtem Wasser gebracht und einige Zeit gekocht. Die Chlor-, Brom- und Jodeisenverbindungen werden vom kohlensauren Natron zersetzt. Man filtrirt, wäscht aus, übersättigt mit Salpetersäure und präcipitirt mit Silbernitrat. In den meisten Fällen übersteigt das Gesammtvolumen der Flüssigkeiten nicht 40 C.-C. (Ber. Chem. Ges. 8. 769.)

**L. Liebermann,** Ueber den *Stickstoff- und Eiweissgehalt der Frauen- und Kuhmilch* und Beitrag zur *Stickstoffbestimmung in Albuminaten*. Der Ausgangspunkt für diese Arbeit war die in der neueren Zeit gemachte Angabe, dass der Stickstoffgehalt der Gesammtmilch 2,3 bis 4,8 mal so gross sein solle, als der der darin enthaltenen Eiweisskörper. Indem sich nun zwar zeigte, dass diese Zahlen übertrieben sind, und dass sich in der Milch ausser den Eiweisskörpern keine andere stickstoffhaltige Substanz nachweisen lässt, so haben die Untersuchungen des Vfs. doch ergeben, dass die bisherigen Methoden zur Fällung der Eiweisskörper (die von Hoppe-Seyler und von Brunner) nicht die gesammten Milcheiweissstoffe geben, sondern dass sich dabei ein beträchtlicher Theil der Fällung entzieht. Die gesammten Eiweisstoffe bekommt man aber nach der alten Methode von Haidlen, und ferner durch die Fällung mit essigsaurer Tanninlösung. Diese Resultate sind durch zahlreiche analytische Daten belegt; ebenso die Behauptung, dass die Dumas'sche Methode der Stickstoff-Bestimmung auch bei der Milch bedeutend mehr Stickstoff liefert als die Methode nach Will-Varrentrapp. (Wien. Anz. 1875. 137.)

**A. Hilger,** *Prüfung käuflicher Essigsorten.* Zahlreiche Proben von Speiseessig enthielten nur 1—3 p. c. reine Essigsäure, während solcher Essig doch mindestens 3 p. c. reine Säure enthalten soll. Dagegen fand sich in verschiedenen Sorten ein Gehalt von *Schwefelsäurehydrat* bis zu 1 p. c. Der Nachweis des letzteren gelang stets am sichersten durch die bekannte Fähigkeit des Rohrzuckers, durch conc. Schwefelsäure sehr rasch zersetzt zu werden. Die auftretenden Schwärzungen beweisen stets die Gegenwart von freier Swefelsäure. Es wurde folgendermassen verfahren: Eine Probe des stark verdünnten Essigs wurde mit Bariumchlorid versetzt, um von vornherein einen Anhaltspunkt über die Gegenwart von Schwefelsäure überhaupt zu erhalten. Die meisten käuflichen Essigsorten werden natürlich Schwefelsäure enthalten, jedoch gebunden als schwefelsaure Salze dem bei der Essigbereitung angewandten Wasser als Bestandtheil beigemengt, und in Folge dessen stets schwache Trübungen mit Chlorbarium geben, dagegen keine starken Fällungen, was bei Gegenwart freier Schwefelsäure sofort wahrzunehmen ist. — Die Probe auf freie Schwefelsäure lässt sich am rationellsten in der Weise ausführen, dass man etwa 10—20 C.-C. Essig in einer Abdampfschale auf dem Wasserbade concentrirt bis zur dünnen Syrupsconsistenz und hierauf ein Stückchen krystallisirten Rohrzucker einlegt. Die Schwärzung des Zuckers tritt in den meisten Fällen sofort ein, so dass keine weitere Concentration nöthig ist. Nicht unerwähnt kann hier bleiben, dass sehr viele Essige, ja wohl die meisten mit Zuckercouleur gefärbt sind, wodurch bei Gegenwart freier Schwefelsäure beim Verdampfungsprocess die Intensität der Farbe des Essigs zunimmt. Jedoch sind Täuschungen unmöglich, wie vielfache Versuche erwiesen haben. (Arch. Pharm. [3] 6. 510.)

**S. Reymann,** Vorkommen von *Bromoform im käuflichen Brom* und Prüfung des letzteren auf ersteres. Vf. hatte in einem käuflichen Brom 10 p. c. eines fremden zwischen 150—165° siedenden Körpers gefunden, der seiner Hauptmenge nach aus Bromoform bestand. Es ist daher gerathen, das käufliche Brom darauf zu prüfen. Ein zu niedriger Gehalt des gesättigten Bromwassers an Brom, sowie der charakteristische Geruch von Bromoform, der besonders stark hervortritt, wenn man statt des Bromwassers Brom in Substanz

mit einer Lösung von Jodkalium zusammenbringt und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligs. Natron entfärbt, sind ein sicherer Beweis der Anwesenheit von Bromoform in Brom. (Ber. Chem. Ges. 8. 792.)

---

## Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids,

von

E. Drechsel.

Vf. giebt jetzt einen ausführlichen Bericht über diese Untersuchungen. An die Versuchsresultate, über die er bereits früher (C.-Bl. 1875. 389) kurz berichtet hat, knüpft er folgende theoretische Betrachtungen.

Es bestehen gegenwärtig zwei Ansichten über die Constitution des Cyanamids: nach der einen, älteren, ist das Cyanamid Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Cyan substituirt ist; nach der zweiten, neueren, hat es die Formel des Carbodiimids, $C\begin{cases}NH\\NH\end{cases}$. Eine Isomerie unter den nach den verschiedenen Methoden dargestellten Körpern von der Zusammensetzung $CN_2H_2$ ist bis jetzt noch nicht aufgefunden worden; dagegen ist es vor Kurzem Weith gelungen, zwei isomere diphenylirte Abkömmlinge der Körper $CN_2H_2$ zu erhalten, nämlich Carbodiphenylimid, $C\begin{cases}N.C_6H_5\\N.C_6H_5\end{cases}$, und Diphenylcyanamid, $\begin{matrix}CN\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\Big\}N$ (C.-Bl. 1874. 231. 534). Die Constitution dieser beiden Verbindungen ist von Weith mit völliger Sicherheit festgestellt worden, allein leider fehlen noch die Angaben über das Verhalten des Diphenylcyanamids gegen Wasser u. Schwefelwasserstoff. In der ersten Abhandlung über das Carbodiphenylimid hebt Weith die Analogie dieses Körpers mit dem Cyanamid hervor, welche sich namentlich im Verhalten gegen Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak kundgebe; in der anderen, späteren Abhandlung über Diphenylcyanamid constatirt jedoch derselbe, dass bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin keine Umlagerung, keine Wanderung einer Phenylgruppe von einem Stickstoffatome etwa an das andere Statt gefunden habe. Dieser letztere Umstand, die Entstehung eines wirklichen Cyanamids durch die Einwirkung von Chlorcyan auf ein substituirtes Ammoniak spricht ganz entschieden dafür, dass auch aus Chlorcyan und Ammoniak wirklich Cyanamid und nicht Carbodiimid gebildet wird. Würde auf diese Weise wirklich dieser letztere Körper erzeugt, so setzte dies eine moleculare Umlagerung voraus, für welche vorläufig alle Beweise fehlen. Die Umsetzungen des Cyanamids mit Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak sind übrigens durchaus nicht geeignet, direct die Gültigkeit der einen oder der anderen Formel zu beweisen; die Entstehung von Harnstoff, Sulphoharnstoff u. Guanidin lässt sich durch alle beide leicht erklären:

$$NC.NH_2 + H_2O = H_2N.CO.NH_2$$

und

$$HN.C.NH + H_2O = H_2N.CO.NH_2;$$

für die erste dieser beiden Gleichungen spricht dagegen das durchaus analoge Verhalten sämmtlicher bekannten Nitrile, welche ja ebenfalls durch Aufnahme der Elemente des Wassers in das zugehörige Amid, resp. Ammonsalz, übergehen. Was für die Addition von Wasser zu Cyanamid (Amidoformonitril) gilt, gilt natürlich ebenso für Schwefelwasserstoff. Die Umwandlung des Cyanamids durch Ammoniak in Guanidin ist ebenso leicht durch beide Formeln zu erklären:

$$C\begin{cases}N\\NH_2\end{cases} + NH_3 = C\begin{cases}NH\\NH_2\\NH_2\end{cases} \quad \text{und}$$

$$C\begin{cases}NH\\NH\end{cases} + NH_3 = C\begin{cases}NH\\NH_2\\NH_2\end{cases};$$

in dem einen wie im anderen Falle muss eine Wanderung eines Wasserstoffatomes des Ammoniaks zu einem anderen Stickstoffatome angenommen werden. Mit Hülfe dieser Reactionen lässt sich also die Frage nicht entscheiden, zumal da WEITH selbst durch die Bildung des Tetraphenylguanidins den stricten Beweis geliefert hat, dass auch ein wirkliches Cyanamid mit Ammoniak ein Guanidin erzeugen kann. Es ist ferner höchst wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass das wirkliche Diphenylcyanamid mit Wasser, resp. Schwefelwasserstoff, ebenso in einen Diphenylharnstoff, resp. Diphenylsulphoharnstoff, übergehen wird, wie das isomere Carbodiphenylimid, doch werden die aus den beiden isomeren Körpern hervorgehenden Verbindungen ebenfalls nur isomer sein:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N.CO.N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases} \qquad H_2N.CO.N\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$$

Diphenylharnstoff aus Carbodiphenylimid — Diphenylharnstoff aus Diphenylcyanamid.

Es fragt sich nun, ob in den übrigen bekannt gewordenen Reactionen des Cyanamids keine sicheren Anhaltspunkte für die Beurtheilung seiner Constitution zu finden sind. Die Metallderivate des Cyanamids zeigen höchst merkwürdige Verhältnisse. Es ist nicht gelungen, eine Silberverbindung mit nur 1 Atom Ag zu erhalten, ebensowenig eine Natriumverbindung mit 2 Atomen Natrium; selbst bei der Anwesenheit der nöthigen Menge Natriumalkoholat erhält man nicht $Na_2CyN$, sondern stets nur NaHCyN, welches seinerseits aus Silbersalzen sofort die Verbindung $Ag_2CyN$ niederschlägt. Diese Erscheinung zu erklären ist Vf. ausser Stande; weder die Formel des Cyanamids noch die des Carbodiimids giebt die nöthigen Anhaltspunkte. Vielleicht ergiebt sich später, dass die 3 Affinitätseinheiten des Stickstoffes im Ammoniak doch nicht vollkommen gleichwerthig sind.

Die Bildung des Methylamins aus Cyanamid (C.-Bl. 1875. 389) lässt sich ungezwungen durch die Annahme erklären, dass zunächst unter Assimilation von 1 Mol. $H_2$ Spaltung in HCN und $NH_3$ eintritt, ersteres aber in statu nascendi sofort durch weitere Wasserstoffaufnahme in Methylamin übergeht. Carbodiimid müsste sich mit Wasserstoff in Methylendiamin umwandeln, von welchem doch kaum zu erwarten steht, dass es mit Zink und Salzsäure behandelt in Methylamin und Ammoniak zerfallen würde. Die beschriebenen Verbindungen des Cyanamids mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff sprechen auch nicht gegen eine Auffassung des Cyanamids als solchen; schon oben wurde hervorgehoben, dass sich diese Körper an die Verbindung der Cyansäure mit Chlorwasserstoff eng anschliessen.

Von ganz besonderer Wichtigkeit für die Entscheidung der vorliegenden Frage ist die Einwirkung des salpetrigsauren Silberoxydes auf das Cyanamid, wobei, wie Vf. (a. a. O.) nachgewiesen hat, in sehr bedeutender Menge Cyansilber auftritt. Ebenso, wie man also Cyanamid aus einer anderen Cyanverbindung (CyCl,CyBr) durch eine einfache Reaction darstellen kann, ebenso kann man auch wieder aus dem Cyanamid eine andere Cyanverbindung erhalten. Aus Carbodiimid könnte isocyansaures Silberoxyd (welches jedenfalls primär gebildet wird) nur durch eine moleculare Umlagerung entstehen, welche derjenigen entgegengesetzt wirkte, welche für seine Bildung aus Chlorcyan und Ammoniak nothwendig war — wie gezwungen eine solche Annahme wäre, braucht nicht näher erörtert zu werden. Aus Cyanamid dagegen bildet

sich das isocyansaure Salz durch genau die nämliche Reaction, infolge deren aus anderen Amidokörpern Hydroxylderivate entstehen und ohne dass man eine moleculare Umlagerung zu Hülfe zu nehmen nöthig hätte. Fasst man also alle vorliegenden Thatsachen nochmals zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

Es sind zwei Körper* möglich, denen beiden die Formel $CN_2H_2$ zukommt, Cyanamid, $CN.NH_2$, und Carbodiimid, $C\begin{cases}NH\\NH\end{cases}$. Bis jetzt ist nur einer dieser beiden Körper bekannt, und da sich derselbe leicht aus anderen Cyanverbindungen bildet, auch wieder in solche überführbar ist, ferner, da alle seine bekannten Reactionen sich leichter u. ungezwungener erklären lassen unter Zuhülfenahme der ersten Formel, so ist derselbe als das wirkliche Cyanamid anzusprechen, oder, was damit zusammenfällt, als das Amid der Isocyansäure, resp. Amidoformonitril. Das Carbodiimid ist noch nicht bekannt, es muss erst noch dargestellt werden.

Schliesslich weist Vf. noch auf einige Beziehungen hin, welche (wenigstens den empirischen Formeln nach) zwischen der Melidoessigsäure (a. a. O.) und der Harnsäure bestehen; er erwähnt dieselben nur, um sich das Recht, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, zu wahren. Vergleicht man die Eigenschaften der substituirten Cyanamide und namentlich das Verhalten des Acetylcyamids mit den Eigenschaften der Harnsäure und ihrer Derivate, so sieht man leicht, dass kaum eine Aehnlichkeit zwischen beiden existirt — der einzige Anhaltspunkt, welcher überhaupt zur Aufstellung jener Ansicht geführt hat, ist der Umstand, dass sich aus Harnsäure etc. leicht Harnstoff erhalten lässt. Dieser Grund aber ist, gegenüber der totalen sonstigen Verschiedenheit beider Körperklassen, als völlig ungenügend zu erachten. Betrachtet man dagegen die Melidoessigsäure und ihre Verbindungen, so zeigt sich eine auffallende Aehnlichkeit mit Harnsäure, resp. Guanin etc.; sie ist durch dieselbe Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, sie bildet ebenso schön krystallisirende Salze, welche in Wasser nicht allzu leicht löslich sind, und mit salpetersaurem Silberoxyde bildet sie eine Verbindung, welche dem salpetersauren Guanin-, Xanthin- und Sarkinsilberoxyde sehr ähnlich und wie diese durch ihre ausserordentliche Schwerlöslichkeit in kalter verdünnter Salpetersäure charakterisirt ist. Betrachtet man ferner die Zusammensetzung der Melidoessigsäure, so zeigt es sich, dass sie der Harnsäure und Pseudoharnsäure sehr nahe steht; man hat nämlich:

$$C_5N_6H_8O_2 - 2NH_3 + H_2O = C_5N_4H_4O_3 = \text{Harnsäure} \quad \text{und}$$
$$C_5N_6H_8O_2 - 2NH_3 + 2H_2O = C_5N_4H_6O_4 = \text{Pseudoharnsäure.}$$

Diese Beziehungen laufen also auf eine Ersetzung der Amidgruppe in der Melidoessigsäure durch Hydroxyl, resp. zweier Amidgruppen durch ein Sauerstoffatom hinaus. Sucht man diese Vorstellungen symbolisch auszudrücken, so gelangt man zu folgenden Formeln:

---

* Denkbar wäre vielleicht noch ein dritter, in welchem der Kohlenstoff zweiwerthig fungirte: $N'''\begin{cases}C''\\NH_2\end{cases}$.

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \left\{\begin{matrix} CN.NH_2 \\ CN.NH \\ CN.NH_2 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} CO.OH \text{—Melidoessigsäure}$$

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \left\{\begin{matrix} CN.OH \\ CN.NH \\ CN.OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} CO.OH \text{—Pseudoharns. (Ammelidoessigs.)}$$

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \diagup CN \\ O\ CN.NH \\ \diagdown CN \end{matrix}\right\} CO.OH \text{—Harnsäure}$$

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \diagup CN \\ \diagdown CN.NH \\ CN \end{matrix}\right\} CO.OH \text{--Xanthin}$$

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \diagup CN \\ \diagdown CN.NH \\ CN \end{matrix}\right\} CO.H \text{—} C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \diagup CN \\ C\ \diagdown CN.NH \\ CN \end{matrix}\right\} CO.NH_2$$

Sarkin Guanin

Es liegt nicht in der Absicht des Vf's., schon jetzt die bestimmte Behauptung aufzustellen, dass die oben stehenden Formeln wirklich den Körpern zukommen, deren Namen daneben gesetzt ist; dies wird erst dann möglich sein, wenn es gelungen sein wird, die Harnsäure oder auch nur die Pseudoharnsäure aus der Melidoessigs. darzustellen. Mit Versuchen in dieser Hinsicht ist Vf. beschäftigt. Auf Eines aber weist er noch hin, dass nämlich die oben gegebene Formel für Harnsäure die von Strecker aufgefundene Zersetzung in Glykokoll, Kohlensäure und Ammoniak auf das einfachste erklärt, namentlich wenn man noch ausserdem berücksichtigt, dass die Harnsäure bei der trocknen Destillation sehr viel Cyansäure, resp. Cyanursäure entstehen lässt. Erhitzt man nämlich Harnsäure mit conc. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure, so zerfällt sie nach obiger Formel zunächst in Glykokoll u. Cyanursäure:

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \diagup CN \\ O\ CN.NH \\ \diagdown CN \end{matrix}\right\} CO_2H + 2H_2O = C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ H_2N \end{matrix}\right\} CO_2H + \left\{\begin{matrix} CN.OH \\ CN.OH \\ CN.OH \end{matrix}\right.$$

Harnsäure Glykokoll Cyanursäure

Dass die Cyanursäure aber ihrerseits beim Erhitzen mit conc. Säuren selbst sehr leicht in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, ist eine längst bekannte Thatsache. Wenn sich die oben ausgesprochene Ansicht bewahrheiten sollte, so würde zur völligen Aufklärung der Constitution der Harnsäure namentlich nöthig sein, die Cyanursäure zu untersuchen, um darüber Aufschluss zu erlangen, in welcher Weise man sich die gegenseitige Verbindung der drei Moleküle Cyansäure zu 1 Mol. Cyanursäure zu denken hat. (J. prakt. Chem. [N. F.] 11. 284.)

# Kleine Mittheilungen.

**Bericht über Chemikalien und Droguen von Gehe u. Co.** (Schluss aus Nr. 29.) — Die *Salicylsäure* (Carbol-Kohlensäure) verhält sich zur Muttersubstanz, der Carbolsäure, wie sich Soda zu Aetznatron verhält. Sowie in ersterer die kaustischen Eigenschaften durch den Zutritt der Kohlensäure abgeglichen sind, so ist auch durch den Eintritt von Kohlensäure in die Atome der Carbolsäure (unter gleichzeitigem Austritt von Wasser an den Berührungsstellen der Atome) die giftige Wirkung der Carbolsäure auf den thierischen Organismus aufgehoben, nicht aber die Wirkung auf die Pflanzenorganismen, daher sie auch die gährende Kraft der Hefe in viel höherem Grad als die Carbolsäure aufhebt. Dieser gährungswidrigen Eigenschaft wegen wird die Salicylsäure als Zusatz zu Wein und Bier empfohlen, um Nachgährung und Trübung zu verhüten. Auch das Trinkwasser auf Seeschiffen soll auf diese Weise vor Verderbniss geschützt werden können. Ferner will man nicht nur Fruchtsäfte mit Hülfe der Salicylsäure haltbarer machen, sondern auch frisches Fleisch und Eier dadurch conserviren, Milch länger vor Gerinnen bewahren. Unter den medicinischen Verwendungen steht bis jetzt die Benutzung als Antisepticum für Wunden und Geschwüre obenan. Ausserdem setzt man grosse Hoffnung auf den innerlichen Gebrauch bei Erkrankungen des Magens und Darmcanals mit abnormer Gährung des Inhaltes derselben, sowie bei Infectionskrankheiten, welche auf kleinste Organismen zurückgeführt werden, also bei Dysenterie, Typhus, Cholera, Diphtheritis, Scharlach, Masern, Pocken etc. In neuester Zeit wird Salicylsäure auch für Bereitung von Mundwassern und Zahnpulver gebraucht. Solcher Vielseitigkeit der Anwendung steht allerdings geringe Löslichkeit in reinem Wasser (welches nur 1 Theil auf 300 in sich aufnimmt), die nur durch Zusatz gewisser Neutralsalze auf 1 zu 50 zu bringen ist, hindernd im Wege In Alkohol ist die Salicylsäure dagegen in allen Verhältnissen, naheso. auch in Glycerin löslich. Die Herstellung der Salicylsäure ist bekanntlich Gegenstand eines Prof. Dr. Kolbe in Leipzig zustehenden Patentes. Die Ausnutzung desselben (Erzeugung und Vertrieb des Artikels) hat der Patentinhaber einem Chemiker, dessen selbstständige Arbeiten sich ebenfalls vorzugsweise der Carbolsäure zugewendet hatten, Dr. v. Heyden in Dresden überlassen. Der letztere errichtete nun im vergangenen Jahre zu Radebeul bei Dresden eine in grösserem Maassstabe angelegte Fabrik, die jedoch erst zu Anfang, resp. im Februar und März dieses Jahres zu liefern begann, während bis dahin nur kleinere, im Experimentir-Laboratorium erzeugte Mengen greifbar waren. Ein zu kräftiges und nicht auf die Fachblätter beschränktes Vorarbeiten der Presse führte eine überaus grosse, fast fieberhaft zu nennende Frage herbei. Die Fabrik nahm wegen noch mangelnden Lieferungsvermögens grössere Ordres nicht an. — Nach der neuesten Untersuchung im Kolbe'schen Laboratorium besitzt die der Salicylsäure homologe und analog zubereitete vom Kolbe'schen Patent mit getroffene Kresotinsäure dieselben Eigenschaften wie die Salicylsäure. Die flüssige Roh-Carbolsäure empfiehlt sich am besten zu Desinfectionen, weil sie bei verhältnissmässiger Reinheit und Concentration mindestens 90 p. c. reine Säure enthält. Dabei ist entschieden zu warnen vor geringeren Qualitäten, welche wegen grossen Gehalts an penetranten, wenig wirksamen ätherisch-öligen Stoffen mehr odorisirend und inficirend als desodorisirend und desinficirend wirken und mit welchen bei zu reichlicher Verwendung öffentliche Schlachthäuser üble Erfahrungen gemacht und Schaden durch Entwerthung des Fleischmaterials verursacht haben. Schlachthäuser würden ökonomisch richtigere Folgen erzielen durch Desinfection mit einer 2% Lösung der reinen krystallisirten Carbolsäure als mit den wohlfeilsten und geringen flüssigen Rohqualitäten, die weit mehr Theeröl als Säure enthalten. — Das *Apomorphium*, sowohl amorph als krystallisirt, findet nur noch schwachen Begehr. Die an sich sehr heftige Wirkung hat sich bei einzelnen Individuen zu ganz erschreckenden Erscheinungen gesteigert, so dass die ärztliche Welt von dem so unberechenbaren Medicamente sich ab- und den alten bewährten Brechmitteln wieder zuwendete. — Das Xylol, seiner Zeit so sehr gerühmtes Mittel gegen Pocken, ist in Vergessenheit gekommen. — Bei dem Handel mit *Wachs* ist der Missbrauch immer mehr in Schwung gekommen, das in dem natürlichen Bienenwachs vorhandene, die Verwendbarkeit desselben beeinträchtigende und deshalb bei der Bleiche ausscheidende, aus den faserigen Rückständen oder Trebern gewonnene Presswachs, welches nur etwa den Werth des weissen Peches hat, zur Verfälschung der naturellen Waare zu benutzen. Durch künstliche Beimischung dieses werthlosen Stoffes, welcher zwar das Aussehen des echten gelben Wachses, nicht aber dessen Härte, Zähigkeit und Glanz besitzt, wird der Waare eine nur scheinbare Wohlfeilheit verliehen, während in Wahrheit nicht nur der auf den unerwünschten Beisatz entfallende Theil des Preises weggeworfen, sondern auch das damit gemischte echte Wachs insofern entwerthet ist, als die zur Bleiche nicht geeignete Mischung zu vielen Zwecken des gelben Wachses erst durch eine mit Umständen und Kosten verbundene Reinigung wieder brauchbar gemacht werden kann. — Ueber die Gewinnung und Behandlung des *japanischen Pflanzenwachses* erhalten wir werthvolle Aufschlüsse durch einen von Gribble in Nagasaki vor der japanischen Asiatischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag. Dieses Wachs kommt von den Beeren eines von den Japanesen Haji-mo-ki genannten Baumes, der in der Provinz Kiusiu an den Gehängen der Berge massenhaft wächst, und mit dem in Higo, Hizen, Simabara, Chikugo und Chikuzen die meisten Felder eingefasst sind. Die im October und November reifenden Beeren werden mit der Hand ge-

pflückt, etwa fünf Tage lang der Sonne ausgesetzt und dann zwischen Stroh in den Speichern aufgeschichtet, wo sie ein bis sieben Jahre lang liegen. Sind die Beeren gehörig reif, so werden sie durch Dreschen mit Bambusflegeln von den Stielen getrennt, dann zwischen Daumen und Zeigefinger zerquetscht, um das ölhaltige Fleisch von den nur wenig Oel enthaltenden Kernen zu trennen. Darauf werden sie in einem Siebe über einem Kessel mit siedendem Wasser gedämpft und dann noch heiss in die Presse gebracht. In diesem höchst einfach aus Bambus verfertigten, aber für seinen Zweck genügenden Apparate treibt man die Flüssigkeit durch Hammerschläge aus den Presssäcken. Der zurückbleibende Kuchen wird nochmals gedämpft und gepresst, um ihm alles Wachs zu entziehen. Die aus der Presse ablaufende Flüssigkeit bildet nach dem Gerinnen eine grobe grüne talgige Masse, die durch wiederholtes Umschmelzen in irdenen Pfannen (erst mit, dann ohne Wasser und Holz und Muschelasche) und vierzehn-, dann fünftägiges Bleichen an der Sonne das im Handel bekannte Aussehen erhält. 10 Piculs Beeren geben schliesslich 1,44 Picul Wachs, dessen Preis, durch die Concurrenz verschiedener Surrogate zu Kerzen und Wachsstreichhölzchen von 20 Yen's (was es vor drei Jahren galt) auf $10^1/_2$ bis 11 Yen's pro Picul herabgedrückt, das Geschäft für den japanesischen Producenten letzthin geradezu verlustvoll gestaltete. — Das raffinirte, aus dem galizischen Ozokerit hergestellte *Erdwachs* bildet ein im Ansehen dem besten Bienenwachse gleichkommendes, an Schönheit dasselbe fast noch übertreffendes, es bei nur halb so hohem Preise in vielen und wichtigen Verwendungen vollkommen ersetzendes, ja in manchen Beziehungen wegen seines höheren Schmelzpunktes den Vorzug verdienendes Surrogat. Dieses Erdwachs, Ceresin, wird halb und ganz raffinirt, in verschiedenen, je für die Zwecke, denen es dienen soll, besonders geeigneten Sorten angeboten. Das harte Gusswachs giebt, mit einer gleichen Menge Paraffin zusammengeschmolzen, ein taugliches Material für Kirchenkerzen. Aus dem weichen Zugwachs werden Wachsstöcke und dergleichen verfertigt. Beide Sorten sind sowohl gelb als weiss zu haben. Zu Gegenständen, bei denen auf Schwerschmelzbarkeit Werth gelegt wird, z. B. Kerzen, die nach heissen Himmelsstrichen gehen sollen, empfiehlt man besonders gehärtetes Mineralwachs und gebleichtes Carnaubawachs. Sehr umfassende Verwendung findet gereinigtes Erdwachs bereits in den Militärwerkstätten, vermuthlich zur Erleichterung des Durchgangs der Geschosse durch die cannellirten Rohre der Geschütze und Handfeuerwaffen. (D. Ind.-Z. 1875. 164.)

**Haltbares gesilbertes Papier**, von Laborde. Wenn man dem Silberbade salpetersaure Thonerde zusetzt, behält das damit gesilberte Papier lange Zeit seine Weisse, es nimmt nie jene gelbe Färbung an, die das mit blosser Silberlösung präparirte Papier so leicht erhält. Man kann ebensoviel salpetersaure Thonerde wie salpetersaures Silber nehmen, oder halb so viel. Die salpetersaure Thonerde coagulirt das Eiweiss, deshalb bleibt die Schicht glänzender, wird beim Trocknen nicht so hart und das Silberbad bleibt immer farblos. Der einzige Uebelstand ist, dass die Bilder nicht so gut tonen und kräftigere Goldbäder erfordern. (Phot. Arch. 16. 80.)

---

## Technische Notizen.

**Neue Art der Verwendung des Hopfens bei der Bierbereitung**, von A. Breitlaupt. Vf. bereitet aus der Hopfenblume eine Essenz, von welcher schon 10 Tropfen genügen, um einen Hektoliter Bier jenes feine Aroma zu ertheilen, welches die gewöhnlichen Biere gänzlich entbehren, weil es in geschwefeltem Hopfen überhaupt nicht mehr enthalten ist, da es beim Schwefeln zerstört wird, im Falle der Verwendung von ungeschwefeltem Hopfen aber beim Kochen der Würze in die Luft geht. Ferner haben Versuche des Vf's. ergeben, dass, wenn die ätherische Hopfenessenz vom Hopfen getrennt worden ist, dieser ohne Schwefelung aufbewahrt werden kann. Er wird dann auf gewöhnliche Weise verwendet, wie bisher, d. h. er dient dazu, die Würze zu klären und ihr den nöthigen Bitterstoff zuzuführen. In hermetisch verschlossenen Gefässen hält sich die Essenz Jahre lang. Dem Biere wird sie erst nach Beendigung des Brauprocesses zugefügt. Von dem entölten Hopfen genügt $^1/_{10}$ weniger. F. Dieffenbach, von welchem diese Mittheilung herrührt, theilt ausserdem mit, dass so gehopftes Bier demnächst in mehreren Städten Süddeutschlands ausgeschenkt werden soll. (Pol. C.-Bl. 29. 579.)

**Ueber die Wichtigkeit des Vorkommens von bituminösem Schiefer in Galizien**, von E. Windakiewicz. Durch die im abgelaufenen Jahre in Deutschland gelungenen Versuche, bituminöse Schiefer als Brennmaterial zur Destillation derselben auf Leuchtöle und auch zur Dampfkesselheizung etc. zu verwenden, ist dieser Industriezweig in ein sehr günstiges Stadium getreten und hat namentlich für Galizien eine grosse Wichtigkeit erlangt. Man hat zwar schon im Jahre 1850 zu Reutlingen in Württemberg 12 p. c. bituminöse Liasschiefer behufs der Gewinnung von brennbaren Oelen in der auf Actien gegründeten Oelhütte zu destilliren versucht. Das Schieferöl mit seiner prachtvollen Leuchtflamme lohnte damals vortrefflich. Im Jahre 1859 begann jedoch die amerikanische Concurrenz die Zukunft der Anlage zu gefährden, denn die Gewinnung des Schieferöls, welches in Retorten mit Aufwand von theurem Brennmateriale (Steinkohle) erzeugt

wurde, war zu kostspielig, als dass sie die amerikanische, durch die günstigsten natürlichen Verhältnisse des Petroleum-Vorkommens hervorgerufene Concurrenz hätte bestehen können.

Die Versuche, die bituminösen Schiefer als Brennmaterial zur Destillation zu benutzen, wollten lange nicht gelingen; endlich gelang es Carl Dorn, Lehrer der Chemie und Technologie an der Gewerbeschule zu Tübingen, ein geeignetes Verfahren zu ermitteln, den 12 p. c. an Bitumen haltenden Schiefer als Brennmaterial zu benutzen. Dorn erfand eine Feuerung, bei welcher kein Rost angewendet, fortwährend frische Füllung von oben auf den brennenden Schiefer aufgeschüttet und unten der ausgebrannte Schiefer völlig abgekühlt unter der brennenden Feuerung weggeführt wird, während aus dem am stärksten glühenden Theile des schachtförmigen Ofens die Gase durch einen Seitenzug unter die mit Schiefer gefüllten Retorten oder unter die Dampfkessel geleitet werden, wo sie mit der unten durch die ausgebrannten Schiefer zuströmenden und sich an diesen durch Glühhitze vorwärmenden Luft gemischt, mit herrlicher Flamme ohne Russ verbrennen. Durch diese Einrichtung kann jetzt Reutlingen in der Leuchtölgewinnung mit Amerika vollkommen concurriren.

Die galizischen bituminösen Gesteine von Boryslaw und Sehodnica enthalten nach den Untersuchungen von Fr. Posepny (15. Band des Jahrbuches der geologischen Reichsanstalt) 30 bis 16 p.c. Bitumen. Nach den Ausfällen im Grossen enthalten die bituminösen Gesteine in Komacz 16 p.c Bitumen. Von anderen Punkten sind dem Vf. die Analysen, wenn welche existiren sollten, nicht bekannt geworden. Im Lubieznabachgebiete bei Delatyn und in Cerkowna bei Boléchow hat er dabei sogar Eisenkieslagen eingelagert gesehen, auch verwittern manche Partien derart, dass die gelben Verwitterungsproducte ($SO_3AlO_3$) in Massen die bituminösen Schieferlagen bedecken. Man könnte sie also ausser zur Erzeugung von Leuchtölen in geeigneten Punkten auch zur Fabrication von Vitriolstein resp. Nordhäuser Schwefelsäure und zur Alaunfabrication benutzen, zumal auch Kalisalze in der Nähe zu haben sind. Da diese bituminösen Schiefer in ganz Galizien und an sehr vielen Punkten vorkommen, so hat dieser Industriezweig eine grosse Zukunft für dieses Land, zumal alle Elemente zur Entwickelung der erwähnten Industriezweige fast überall an einem und demselben Orte sich befinden, und die gegen Osten und Süden angrenzenden Nachbarländer deren Producte in Massen benöthigen. (Oesterr. Ztsch. 23. 196.)

**Gold- und Silbertinten,** von C. H. Viedt. Zur Goldtinte verwendet man am besten, aber des theuren Preises halber selten, echtes Blattgold, zuweilen Musivgold (Schwefelzinn) oder Jodblei, fast stets unechtes Blattgold (Goldschaum). Bei dem verhältnissmässig billigen Preise des Silbers gebraucht man zu Silbertinten echtes Blattsilber, weniger gut und seltener unechtes Blattsilber (Silberschaum) oder Musivsilber, zu anderen Metalltinten dienen die käuflichen Broncepulver. Die echten wie die unechten Blattmetalle werden ausser in Blattform auch als fein zerriebenes Pulver in den Handel gebracht; man fertigt sie aus den Abfällen (Schabine) der Goldschlägereien durch Zerreiben in Metallsieben zu unfühlbar feinem Pulver. Infolge des Schlagens zwischen den Goldschlägerhäutchen haften der Schabine Fettbestandtheile und sonstige Verunreinigungen an, welche vor der Verwendung zu Tinte zu entfernen sind. Dazu zerreibt man die ganzen Blätter oder die käuflichen Broncepulver mit wenig Honig (so dass ein dünner Brei entsteht) auf einer Glas- oder Porphyrplatte mit einem Pistill so sorgfältig wie möglich, da die Schönheit der Tinte wesentlich davon abhängt. Den fein zerriebenen Schlamm spült man in ein dünnwandiges Becherglas, kocht ihn mit etwas Alkali versetztem Wasser längere Zeit unter öfterem Umrühren, lässt absitzen, decantirt, wäscht gut mit heissem Wasser aus und trocknet bei gelinder Wärme. Durch Ansieden dieses Pulvers mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure haltigem Wasser, kann man ihm verschiedene Nuancen geben. Nun vermischt man eine Lösung von 1 Thl. weissem Gummi arabic in 4 Thln. destillirtem Wasser mit 1 Thl. Kaliwasserglas und zerreibt dieselbe mit der erforderlichen Menge des gereinigten Metallpulvers. Goldtinten vertragen mehr Flüssigkeit als Silbertinten, da Gold weit stärker deckt; auf rauhem Papiere ist mehr Metall nöthig als auf satinirtem, auf hellem mehr als auf dunklem, um die Farbe der Tinte gleich intensiv erscheinen zu lassen. Im Allgemeinen genügt 1 Thl. der Blattmetalle auf 3 bis 4 Thle. obiger Flüssigkeit. Bereitet man die Tinte in grösseren Mengen, so gebrauche man zum Umfüllen in kleinere Gläser als Vorrathsgefäss eine niedrige Porcellanmensur und rühre stets kräftig um, damit die Tinte gut gemischt bleibt. Auch beim Gebrauche derselben ist ein häufiges Umrühren erforderlich. Am besten mengt man das trockne Pulver erst unmittelbar vor dem Gebrauche mit der Flüssigkeit an. Die Tinte lässt sich mit der gewöhnlichen Stahlfeder auftragen und fliesst beim langsamen Schreiben sehr gut; besser trägt man sie aber mit dem Pinsel auf. Ein Hauptwerth ist hierbei auf die Anwendung des Wasserglases zu legen, dasselbe hebt mehr den metallischen Glanz der Tinte auf dem Papiere (es verhindert das sogen. „Tödten" der Tinte), schützt die Schrift vor dem Missfarbigwerden durch den Einfluss der Atmosphäre und verhindert das allzu tiefe Eindringen in die Papierporen, ohne die Tinte gar zu schwerflüssig zu machen. Obgleich die Schrift schon an und für sich hohen Metallglanz besitzt, kann man denselben durch schwaches Poliren mit dem Polirstabe noch erhöhen. Die betreffenden Tinten aus Musivgold und Silber, Jodblei etc. sind weitaus nicht so schön. (D. Ind.-Ztg. 1875. 185.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Sept. 14

No. 32. **Chemisches** 11. August 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Untersuchungen über die Sulphine, von A. Cahours. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**E. Obach,** *Wirkung des elektrischen Stromes auf geschmolzene Amalgame und Legirungen.* Während man bisher angenommen hat, dass die Amalgame und Legirungen im geschmolzenen Zustande sich dem durchgehenden Strome gegenüber wie metallische Leiter verhalten, behauptete Girardin, dass dieselben eine elektrolytische Zersetzung erfahren, die sich in den physikalischen und chemischen Verschiedenheiten der betreffenden Substanz an den beiden Polen verrathe. Vf. hat diese Angabe einer Prüfung unterzogen. Er liess durch Natriumamalgam, welches durch Quecksilber verflüssigt worden war, vier Stunden lang den Strom von sechs Bunsen'schen Elementen gehen; gleichwohl wurde an beiden Polen von dem Amalgam gleichviel Wasserstoff gebildet. Zwei weitere Versuche mit Natriumamalgam führten gleichfalls zu dem Resultate, dass der elektrische Strom dasselbe in seiner Zusammensetzung nicht merklich geändert habe. Ebenso negativ fielen die Resultate der Versuche über die Elektrolyse von Legirungen aus. Obach prüfte die Legirung von Kalium mit Natrium, ferner zwei Legirungen von Zinn und Blei, die eine aus 1 Aeq. Zinn und 1 Aeq. Blei, die andere aus 3 Aeq. Zinn und 1 Aeq. Blei bestehend. Nachdem diese Legirungen im geschmolzenen Zustande von kräftigen elektrischen Strömen durchflossen waren, zeigten sie nach dem Erkalten an beiden Polen sowohl die gleiche chemische Zusammensetzung als auch gleiche physikalische Eigenschaften (Härte und Dehnbarkeit). (Arch. sc. phys. nat. **52**. 229; der Naturforsch. 1875. Nr. 22.)

**K. Heumann,** Zur *Theorie leuchtender Flammen.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 745.)

**Clamond,** *Thermoelektrische Säule.* (Bull. de la soc. d'enc. [3] **2**. 234.)

**v. Liebig,** Neuer *Apparat für Gasbestimmung* durch Absorption. (Ann. Chem. **177**. 145.)

**E. Geyer,** Apparat zur Verhütung des zu weiten *Eindampfens von Flüssigkeiten*, zugleich auch *Sicherheitsvorrichtung für Wasserbäder.* Eine Flasche A (125 C.-C.) ist mit einem dreifach durchbohrten Korke verschlossen. Die eine Durchbohrung hat ein kurzes Gaseinleitungsrohr (1), welches unter dem Korke endigt; die mittlere Durchbohrung ein gerade aufsteigendes, längeres Rohr (2), welches bis auf den Boden der Flasche reicht und an seinem oberen Ende in nicht zu geringer Höhe über dem Korke mit einem kürzeren Schenkel heberförmig nach unten umgebogen ist. Die dritte Durchbohrung endlich ein Gasableitungsrohr (3), welches einige Centimeter über dem Boden der Flasche endigt. Durch wenig Wasser in der Flasche kann das Rohr (2) allein und durch eine entsprechende Menge mehr Wasser (2) und (3) zugleich an ihrem unteren Ende abgeschlossen werden. Diese Flasche dient als Gasventil: das Leuchtgas wird durch (1) eingeleitet und kann durch (2), so lange dasselbe nicht durch Wasser verschlossen ist, austreten und zum Brenner strömen. Dieser Abschluss wird nun durch den Apparat automatisch bewirkt in folgender Weise. Das Rohr (2) geht mit seinem oberen kürzeren Heberschenkel durch den doppelt durchbohrten Kork einer kleineren Flasche B und reicht bis auf den Boden derselben; die weite Durchbohrung ist mit einem kurzen, dicht unter dem Korke von B endigenden Gas-

ableitungsrohre (4) versehen, dessen äusserer Schenkel zunächst ein Stück horizontal verläuft und dann senkrecht nach unten in eine lange, schräg abgeschliffene Glasröhre (5) endigt, welche dicht unter der oberen rechtwinkeligen Umbiegung zwei kugelförmige Erweiterungen hat. Beim Gebrauche bringt man nun so viel Wasser in die Flasche A, dass dadurch die unteren Enden der Röhren (2) und (3) völlig abgeschlossen sind. Dann stellt man den Apparat so auf, dass der schief abgeschliffene Schenkel in die abzudampfende Flüssigkeit so tief eintaucht, als man dieselbe einzudampfen beabsichtigt. Dann bläst man durch das Rohr (3) in die Flasche A und presst so viel Wasser durch das Rohr 2 in die Flasche B, dass der untere Schenkel von (3) frei wird. Das Wasser aus B kann nicht nach A zurückfliessen, so lange der Schenkel (5) in die abzudampfende Flüssigkeit taucht. Jetzt verbindet man die Flasche A mit der Gasleitung und zwar das Rohr (1) mit dem Hahne und das Rohr (3) mit dem Brenner und zündet die Lampe an. Sobald die Flüssigkeit durch Abdampfen so weit gesunken ist, dass die schräge Oeffnung von (5) frei wird, strömt Luft ein, das Wasser aus B fliesst nach A zurück und verschliesst den Gasstrom. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 166.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**L. Pfaundler,** Ueber die *ungleiche Löslichkeit der verschiedenen Flächen eines und desselben Krystalles* und den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit allgemeinen naturwissenschaftlichen Principien. In Bezug auf die von Lecoq de Boisbaudran in letzterer Zeit veröffentlichten Untersuchungen (C.-Bl. 1875. 385. 417) bemerkt Vf. Folgendes: Im J. 1869 ist er durch eine theoretische Untersuchung (Wien. Sitzungsber. **59**) zu Schlussfolgerungen geleitet worden, welche den von L. de Boisbaudran gezogenen ganz analog sind und durch welche er diese Erscheinung auf Grund der Principien der mechanischen Wärmetheorie zu erklären versuchte. Allerdings hat er nicht den Ausdruck der ungleichen Löslichkeit verschiedener Krystallflächen gebraucht, allein er hat doch ausgeführt, dass ein Krystall in seiner gesättigten Lösung selbst bei constanter Temperatur seine Gestalt ändern könne, ohne sein Gewicht zu ändern, indem er an gewissen Stellen wachse und an anderen abnehme. Seine Theorie lässt sich in folgende Punkte zusammenfassen: 1. Auf Grund der von Clausius gegebenen Theorie über die Aggregatzustände kann man annehmen, dass die Flüssigkeitsmoleküle sich in einem Zustande ungleicher Bewegung befinden. Die einen besitzen eine grössere lebendige Kraft (Temperatur), die anderen eine kleinere. Was man die Temperatur einer Flüssigkeit nennt, ist daher nur die mittlere Temperatur sämmtlicher Moleküle. — 2. Die Krystallmoleküle bewegen sich ebenfalls in gewissen Gleichgewichtslagen; ihr Bewegungszustand, d. h. ihre Temperatur variirt innerhalb gewisser Grenzen, sie ist nicht in allen Punkten und nach allen Richtungen hin gleich. Wenn diese Differenz sich über eine gewisse Grenze erhebt, so trennt sich das Molekül ab und wird flüssig. — 3. Die flüssigen Moleküle stossen in ihrer Bewegung auf die Krystallmoleküle. Diese Stösse können dreierlei Wirkungen haben: entweder das stossende Molekül wird einfach reflectirt oder es adhärirt oder endlich es reisst das gestossene Molekül ab. Vf. hat in der genannten Abhandlung im Einzelnen gezeigt, wie diese verschiedenen Fälle je nach der Natur des Stosses und der Moleküle eintreten können. — 4. Der Krystall ändert sein Gewicht nicht, wenn in der gleichen Zeit ebenso viele Moleküle weggerissen werden als anhaften. Der Gleichgewichtszustand eines Krystalles in seiner gesättigten Lösung ist daher nicht ein statisches Gleichgewicht, sondern ein dynamisches. Das Gewicht bleibt unverändert, nicht weil innerhalb der Flüssigkeit weder Lösung noch Krystallisation stattfindet, sondern weil beide Erscheinungen einander compensiren. Der Krystall beginnt sich zu lösen, wenn die Umstände günstig für diejenige Art von Stössen sind, welche die Trennung der festen Moleküle bewirken (z. B. wenn die Temperatur, d. h. die lebendige Kraft der Moleküle zunimmt) oder auch wenn die Stösse, welche das Anhaften der Moleküle bewirken, seltener werden, z. B. durch Verdünnung der Lösung. Abkühlung und Concentration ändern den Gleichgewichtszustand im umgekehrten Sinne und der Krystall wächst. — 5. Wenn der mittlere Vibrationszustand auf allen Flächen des Krystalles und nach allen Richtungen hin der gleiche wäre, so würden an jedem Punkte des Krystalles die Bedingungen für die Trennung und für das Ansetzen der Moleküle gleich günstig sein und infolge dessen würde der Krystall seine Gestalt nicht ändern. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so kann es eintreten, dass an gewissen Stellen die Bedingungen für die Trennung und an anderen für das Ansetzen günstiger sind. Hieraus erklärt sich das Wachsen der Krystalle an einzelnen Theilen auf Kosten anderer und infolge dessen der successive Transport materieller Theile durch die Lösung, ohne dass diese selbst nur vorübergehend übersättigt zu sein oder die Temperatur eine Veränderung zu erleiden braucht. Diejenigen Flächen des Krystalles, welche sich in Bezug auf den Widerstand gegen die molecularen Stösse unter günstigen Bedingungen befinden, werden sich erhalten und auf Kosten der anderen ergänzen.

L. de Boisbaudran hat seine Betrachtungen auch auf den gasförmigen Zustand ausgedehnt. Vf. hat dies in seiner erwähnten Abhandlung gleichfalls gethan und u. A. erklärt,

weshalb pulverförmiges Jod, umgeben von Joddämpfen, selbst bei gleichbleibender Temperatur krystallinischen Zustand annehmen kann. Die gleiche Erklärung lässt sich für die langsame Krystallisation fester amorpher Substanzen geben. Man kann alle diese Erscheinungen und noch andere von einem weit allgemeineren Gesichtspunkte aus betrachten. Diesen hat Vf. in seiner Abhandlung über den „Kampf um's Dasein unter den Molekülen" (C.-Bl. 1874. 248) entwickelt und verweist darauf. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23**. 491.)

**Lecoq de Boisbaudran**, Ueber die *Theorie der Lösung und der Krystallisation*. In Bezug auf vorstehende Mittheilung bemerkt Vf. Folgendes: Die geistreiche Hypothese Pfaundler's ist mit seinen Versuchen unvereinbar. Dieselbe setzt zwischen einem Krystalle und seiner Mutterlauge einen fortwährenden Wechsel der Moleküle voraus und der Zustand der Sättigung verlangt Gleichheit zwischen der Zahl der sich ablösenden und der sich ansetzenden Moleküle. Hiernach würde eine selbst sehr geringe Aenderung in der Concentration der Flüssigkeit das Verhältniss zwischen beiden ändern und alsbald eine Abnahme oder Zunahme der Krystallmasse bewirken. Nun aber zeigt der Versuch, dass eine Krystallfläche intact bleiben kann, selbst wenn die Concentration der Flüssigkeit sich innerhalb sehr wahrnehmbarer Grenzen ändert. Vf. glaubt deshalb schliessen zu dürfen, dass ein solcher Wechsel, wie ihn Pfaundler voraussetzt, nicht existirt. Ein anderer Beweis ist folgender. Nach seinen Untersuchungen kann ein isomorpher Körper A unverändert bleiben in der Lösung eines isomorphen Körpers B, obgleich die Concentration der letzteren sich so ändert, dass ein Krystall von B darin wächst oder sich darin löst. Wenn jener Wechsel stattfände, so würde die Oberfläche von A sich bald mit Molekülen von B bedecken. Von da ab würde der so bekleidete Krystall von A sich wie ein gänzlich aus B bestehender Krystall verhalten und man könnte nun keine Differenz mehr zwischen den zwei isomorphen Substanzen beobachten. Pfaundler setzt voraus, dass die Substanz einer Fläche sich ohne Temperaturänderung auf eine andere Fläche übertragen könne. Vf. hat selbst einige Male diese Meinung, welche ganz natürlich aus dem Begriffe der ungleichen Löslichkeit der Flächen folgt, gehabt; allein der Versuch hat dieselbe nicht bestätigt und er hat sie deshalb aufgegeben, ohne indess ihre absolute Unrichtigkeit behaupten zu wollen. Der Transport bei constanter Temperatur wird durch jenen vom Vf. hervorgehobenen Widerstand der Flächen (Trägheit der Flächen) gegen eine Zustandsänderung verhindert, und dieser ist die Ursache, dass die Lösung, wenn sie hinreichend verdünnt ist, um die am leichtest angreifbaren Flächen zu lösen, doch nicht concentrirt genug ist, um die Trägheit der beständigsten Fläche gegen die Assimilation zu überwinden. Was den von Pfaundler angeführten Versuch mit Jod betrifft, so glaubt Vf., dass sich die Krystalle nur infolge geringer Temperaturänderungen gebildet haben. (C. r. **80**. 1450.)

## 4. Organische Chemie.

**V. Meyer**, Ueber die *Nitroverbindungen der Fettreihe*. 2. Abhandlung (vergl. C.-Bl. 874 245): Ueber die Nitrolsäuren, eine neue Classe organischer Stickstoffverbindungen: Aethylnitrolsäure, Aethylnitrolsäure, deren Salze und Zersetzungsproducte durch Wärme, Schwefelsäure, nascirenden Wasserstoff, Propylnitrolsäure und deren Zersetzungsproducte. Ann. Chem. **175**. 88; vergl. C.-Bl. 1874. 323. 390. 449. 673.)

**Prunier**, Einwirkung des *Chlors auf Isobutyljodür*. Hierbei entsteht zuerst Isobutylchlorür, $C_8H_9Cl$, und Jod scheidet sich ab. Darauf entsteht Chlorjod und die Substitution beginnt. Aus den höheren Substitutionsproducten konnte Vf. die Verbindung $C_8H_4Cl_6$ isoliren. (C. r. **80**. 1603; Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 24.)

**G. Gerlich**, Ueber *Isopropyl-* und *Allylrhodanür*. Die Mittheilung von Billeter über das Sulphocyanallyl (C.-Bl. 1875. 390) veranlasst den Vf., folgende Beobachtungen zu veröffentlichen. Bei der Darstellung einer grösseren Menge Senföl aus Jodallyl und Rhodankalium erhielt er ausser dem specifisch schwereren noch ein leichteres auf dem Wasser schwimmendes Liquidum von eigenthümlichem Geruche, welches sich nach gehöriger Reinigung als Isopropylrhodanür, $C_3H_7.CNS$, erwies. Siedep. 152—153°; spec. Gew. 0,989 bei 0° und 0,974 bei 15°. Ferner entsteht aus Bromallyl oder Jodallyl, durch Versetzen mit einer kalten alkoholischen Lösung von Rhodankalium, oder besser noch Rhodanammonium, das dem Senföle isomere Allylrhodanür, welches beim Erhitzen sofort in das eigentliche Senföl übergeht. Deshalb tritt auch, wenn man heisse Lösungen von Rhodankalium oder Rhodanammonium anwendet, sofort Senfölgeruch auf. Spec. Gewicht des Rhodanallyls od. Allylrhodanürs 1,071 bei 0° und 1,056 bei 15°. (Ber. Chem. Ges. **8**. 650.)

**O. Billeter**, Ueber *organische Sulphoverbindungen*. Im Anschlusse an seine früheren Untersuchungen (C.-Bl. 1875. 101. 390) erwähnt Vf., dass er in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Gerlich (s. o.) gefunden hat, dass, entgegen der bisherigen Annahme, die Umsetzung von Jodallyl mit Rhodankalium zunächst die Bildung des wirklichen Allylsulphocyanürs zur Folge habe, indem er aus rohem, künstlichem Senföle, welches in der Fabrik von Kahlbaum in Berlin durch Einwirkung von Rhodankalium auf Jodallyl bei 50 bis 60° gewonnen worden war, nach Abscheidung des bereits gebildeten Senföles mittels

conc. Ammoniakflüssigkeit eine beträchtliche Menge Rhodanallyl erhalten konnte, welches mit dem von ihm synthetisch dargestellten in allen Eigenschaften übereinstimmte. (Ber. Chem. Ges. 8. 820.)

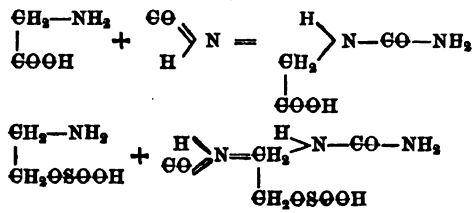
**Ch. Friedel,** Ueber die *Verbindung des Methyloxyds mit Chlorwasserstoff* (vgl. C.-Bl. 1875. 421). Diese Verbindung lässt sich auch durch directe Vereinigung beider Gase erhalten, wenn man das Gemenge derselben stark abkühlt. Sie siedet bei —1° und scheint sich bei der Verflüchtigung vollständig zu zersetzen. Ein Product von constanter Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden und die gefundenen Zahlen waren intermediär zwischen $C_2H_6O$,HCl und $3C_2H_6O$,2HCl. (Ber. Chem. Ges. 8. 642.) In einer folgenden Mittheilung erwähnt Vf., dass sich die Verbindung nicht vollständig dissociirt, wenn man sie in Dampfform verwandelt, wie aus folgenden Thatsachen hervorgeht. Die mit dem Hofmann'schen Apparate bei zwischen 2° und 25° liegenden Temperaturen bestimmten Dichten sind immer grösser, als die für vollständige Dissociation berechnete. Mischt man anderer seits gleiche Volumina der beiden Gase in vollkommen trocknem Zustande bei 20° und bei gewöhnlichem Drucke, so tritt eine Contraction ein, die ungefähr 6 p. c. beträgt. Absorbirt man endlich in dem Dampfe der Molecularverbindung die Salzsäure durch Kali, so beobachtet man eine geringere Contraction, als man der Theorie nach erwarten sollte. Aus diesen drei Versuchen ergiebt sich daher, dass die moleculare Verbindung von Methyloxyd und Salzsäure theilweise ohne Dissociation flüchtig ist. In flüssigem Zustande ist sie zum Theil schon dissociirt und enthält in Lösung eine gewisse Menge des condensirbarsten Gases (Methyloxyd), daher denn auch die gefundene Zusammensetzung keiner einfachen Formel entspricht und sich übrigens mit den Bedingungen (Temperatur und Druck) der Bereitung ändern muss. Das Product, welches Vf. erhalten, war ungefähr der Formel $5HCl,6C_2H_6O$ entsprechend zusammengesetzt. (Bull. Soc. Chim. Par [N. S.] **23**. 529; Ber. Chem. Ges. 8. 777.)

**E. Caventou,** Ueber das *Crotonylentetrabromid.* Vf. ist der Ansicht, dass das von Helbing (Ann. Chem. **172**. 281.) erhaltene Crotonylentetrabromid wahrscheinlich nicht ganz rein gewesen ist, da der Schmelzpunkt zu niedrig gefunden wurde und andrerseits Helbing angiebt, dass dasselbe sich schon beim einfachen Stehenlassen an der Luft unter Bromwasserstoffabgabe zersetze. Crotonylentetrabromid ist dagegen in reinem Zustande selbst bei 100° unveränderlich. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 2; Ber. Chem. Ges. 8. 828.)

**Th. Morawski,** Ueber die Einwirkung von *Chlor auf Lösungen von citracons. Natrium.* Vf. weist nach, dass die von Gottlieb entdeckte *Trichlorbuttersäure* in der Weise entsteht, dass sich zuerst eine Citradichlorpyroweinsäure bildet, die dann in Monochlorcrotonsäure, Kohlensäure und Salzsäure zerfällt, worauf dann die Monochlorcrotonsäure zwei Atome Chlor aufnimmt und Trichlorbuttersäure bildet. Bezüglich des indifferenten chlorhaltigen Oels, welches als Nebenproduct entsteht, wird gezeigt, dass es hauptsächlich aus einem Trichloraceton bestehe, aus dem durch Einwirkung von Kalihydrat Essigsäure und Chloroform abgespalten werden könne. Dieses Trichloraceton entsteht auch aus monochlorcitramalsaurem Natrium mit Chlor, und dürfte in Lösungen von citronsaurem Natrium aus derselben Substanz gedildet werden. (Wien. Anz. 1875 13.)

**Th. Morawski,** Ueber das *Verhalten von mesacons. Natrium* in wässeriger Lösung *gegen Chlor.* Vf. zeigt, dass auch in diesem Falle, wie in dem obigen (s. d. vorst. Mitth.) monochlorcitramalsaures Natrium entsteht, und als Nebenproduct das aus diesem Körper gebildete Trichloraceton. Anknüpfend an Henry's Betrachtungen über die Constitution der Brenzcitronsäuren wird gezeigt, dass dessen Mesaconsäureformel den in neuester Zeit von Fittig und vom Vf. entdeckten Thatsachen nicht mehr entspricht und dass nur die zweite von Henry ausgesprochene Ansicht noch zulässig erscheint, jedoch erst noch der experimentellen Beweises bedarf. (Wien. Anz. 1875. 139.)

**R. Engel,** Ueber das *Taurin.* Das Taurin ist nicht Isäthionamid, $\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OSONH_2\end{matrix}$, sondern ein wahres Glykokoll d. h. ein saures Amid, $\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2OSOOH\end{matrix}$. Dies geht aus folgenden Thatsachen hervor: 1. Man erhält Taurin durch Einwirkung von Ammoniak auf chloräthylschweflige Säure (Kolbe), wie man Glykokoll erhalten kann durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure. 2. Das Isäthionamid unterscheidet sich durch seinen Schmelzpunkt und durch die Einwirkung von Kali; hierbei entwickelt es Ammoniak, während das Taurin analog den Glykokollen beim Kochen mit Kalilauge unverändert bleibt. 3. Die Constitution der Taurocholsäure und deren Spaltung in Cholalsäure und Taurin können nur verstanden werden, wenn man das Taurin als ein Glykokol auffasst. Die Taurocholsäure ist dann mit der Glykocholsäure und Hippursäure vergleichbar. 4. Die Glykolle fixiren Cyansäure und geben damit eine Uraminsäure von dem Typus der Hydantoïnsäure. Auch hierin verhält sich das Taurin jenen ähnlich. Es vereinigt sich mit Cyansäure und giebt Taurocarbaminsäure. Die folgenden Formeln bringen diese Analogie zur Anschauung:



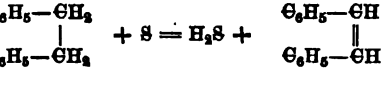
Sowie die Hydantoinsäure sich unter Fixirung von 1 Mol. Wasser in Kohlensäure, Ammoniak und Glykokoll zersetzt, so spaltet sich die Taurocarbaminsänre in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin. Diese Auffassung führt zu der Annahme, dass man zur Darstellung von Taurinsalzen gelangen, ferner das Taurin mit dem Cyanamid verbinden und einen dem Kreatin analogen Körper herstellen könne. Im Folgenden giebt Vf. die ersten Resultate seiner dahin gerichteten Versuche. Kolbe hat vergebens versucht, Taurinsalze darzustellen, allein er hat beobachtet, dass das Taurin keineswegs indifferent gegen die Einwirkung von Basen ist. So wurde eine gesättigte Lösung von Taurin durch Alkohol gefällt, nicht aber, wenn der Alkohol Ammoniak oder Kali in Lösung enthielt. Dem Vf. ist es gelungen, eine gut charakterisirte Verbindung des Taurins mit Quecksilber darzustellen. Es wurde zu diesem Zwecke eine überschüssige Taurinlösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd im Wasserbade erhitzt. Die gelbe Farbe des Oxyds verschwand sehr rasch und zugleich bildete sich ein vollkommen weisser Niederschlag. Letzterer blieb mit überschüssigem Taurin mehrere Stunden lang in Berührung, so dass keine Spur von Quecksilberoxyd mehr vorhanden war. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen. Er war vollkommen unlöslich in Wasser, selbst in siedendem und wenig löslich in verdünnter Essigsäure, wodurch er sich leicht reinigen liess. In Wasser suspendirt und mit Kali behandelt wird er unter Entstehung von Quecksilberoxyd zersetzt. Die Verbindung ist sehr beständig; sie bleibt bei 140° noch unzersetzt. Bei höherer Temperatur verflüchtigt sich Quecksilber und ein sehr voluminöser kohliger Rückstand hinterbleibt. In Wasser umgerührt und mit Schwefelwasserstoff behandelt scheidet sich Schwefelquecksilber ab und unverändertes Taurin findet sich in der Lösung. Die Quecksilberbestimmung ergab Zahlen, die mit d. Formel $\left(\begin{matrix}C_2H_2NH_2\\ C_2H_2SO_3\end{matrix}\right)_2Hg + HgO$ übereinstimmten. Taurin wurde ferner mit überschüssigem Cyanamid etwa 3 Monate lang in Berührung gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Lösung verdampft; man erhielt Krystalle von Dicyanamid und einen weissen, in siedendem Alkohol von 85 p. c. unlöslichen Körper. Derselbe wurde in Wasser gelöst, mit etwas salpeters. Silberoxyd und Kali versetzt und gab damit einen weissen Niederschlag, wie das Kreatin. Letzterer zersetzt sich beim Erhitzen sofort und auch bei gewöhnlicher Temperatur allmälich. Er unterscheidet sich sonach durch sein Verhalten sowohl von dem Dicyanamid als auch von dem Taurin. Wahrscheinlich ist er ein Additionsproduct von Cyanamid und Taurin, d. h. das dem Taurin entsprechende Kreatin. Eine genaue Untersuchung konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23**. 532.)

**A. Letnii**, Einwirkung von *Jod auf Schwefelharnstoff*. Durch Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Schwefelharnstoff erhält man nicht Guanidin, sondern Aethylguanidin in Verbindung mit Jodwasserstoffsäure: $CN_2H_4(C_2H_5)HJ$. In Wasser leicht löslich, krystallisirt daraus in kleinen Nadeln, die bei 149° schmelzen und sich dabei zersetzen. Das schwefels. Salz, $2CN_2H_4(C_2H_5)H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, schmilzt und zersetzt sich bei 169°. Die Reaction zwischen Jodsulphoharnstoff ist folgende:

$$3CSN_2H_4 + 2S + 2C_2H_5(HO) - 2CN_2H_4(C_2H_5)HS + CS_2 + S + 2H_2O.$$

Diese Reaction wurde durch quantitative Bestimmung der erhaltenen Producte bestätigt. Lässt man eine alkoholische Lösung von Jod auf Rhodanammonium einwirken, so erhält man Pseudosulphocyan. (Ber. Chem. Ges. **8**. 767.)

**Br. Radziszewski**, Ueber die Einwirkung von *Schwefel auf Dibenzyl*. Hierbei entsteht Stilben nach der Gleichung



(Ber. Chem. Ges. **8**. 758.)

**Grete**, Ueber *Metabromtoluol*. (Ann. Chem. **177**. 231. C.-Bl. 1874. 468.)

**C. Nienhaus**, Ueber das Verhalten von *Alizarin gegen salpetrige Säure*. Löst man künstliches Alizarin in conc. Schwefelsäure und trägt allmälig salpetrigs. Kali in die Lösung, oder leitet man salpetrigsaure Dämpfe (aus Salpetersäure und Stärke) durch dieselbe,

so geht die ursprünglich hochrothe Farbe der Lösung bald in Braun über. Ein Tropfen des Gemisches in verdünntes Natronhydrat gebracht, giebt nicht mehr die violette Reaction des Alizarin, sondern eine gelbrothe. Auf weiteren Zusatz von salpetrigs. Kali wird die Farbe der Lösung schliesslich dunkel weingelb, ein Tropfen derselben giebt mit Natronhydrat keine Farbenreaction mehr und beim Ausgiessen in Wasser bildet sich ein Niederschlag, der aus Anthrachinon besteht. Beim Filtriren erhält man den Niederschlag in graugelber Farbe; derselbe giebt mit Zinnoxydul-Natron die rothe Anthrachinonreaction, sublimirt und das Sublimat zeigt den Schmelzpunkt des Anthrachinon. Das Filtrat war hellgelb gefärbt; es wurde mit koblens. Kalk versetzt, aus der Lösung der Kalk durch kohlens. Natron ausgefällt, das Filtrat zur Trockne abgedampft, wodurch ein orangegelbes Salz erhalten wurde. Dieses wurde einer vorsichtig geleiteten Alkalischmelze unterworfen, deren Resultate auf eine anthrachinonmonosulphosaure Verbindung schliessen liessen. Das Gewicht des regenerirten Anthrachinons betrug annähernd $^1/_3$ des angewandten Alizarins. Der Vorgang würde folgender sein: $2C_{14}H_8O_4 + NO_3H + 8O_4H_2 = 4HO_3H + C_6H_4\overset{CO}{\underset{CO}{}}C_6H_4 + C_{11}H_8O_2$.

Da eine Präexistenz von Anthrachinon in dem künstlichen Alizarin nicht absolut ausgeschlossen war, wurde ein Parallelversuch mit sublimirtem natürlichen Alizarin ausgeführt, der zu demselben Resultate führte. Ferner wurde der Versuch dadurch variirt, dass das Alizarin statt in Schwefelsäure in Eisessig gelöst wurde, wobei ebenfalls die Reaction vor sich ging. Die angegebene Farbenreaction mit Natronhydrat deutet darauf hin, dass das Alizarin zuerst zu Monoxyanthrachinon, dann zu Anthrachinon wird. Natürliches und künstliches Purpurin wurden ebenfalls der Reaction unterworfen und führte diese zu demselben Endresultat, jedoch war ein Uebergang des Purpurins in Alizarin durchaus nicht zu constatiren. Die hochrothe Alkalireaction des Purpurins ging bald in eine weinrothe, aber nicht in eine violette über. Dies würde übereinstimmen mit der Beobachtung Rosenstiehl's, dass Purpurin durch Reduction nicht in Alizarin, sondern in Purpuroxanthin übergeht. (Ber. Chem. Ges. **8**. 774.)

**V. Hemilian,** Ueber die *Reduction des Dinitrophenols*. Wenn man Dinitrophenol (Schmelzp. 113°) mittels Zinn und Salzsäure oder Jodphosphor und Wasser reducirt, so erhält man nicht, wie Gaube behauptet, die Salze des Diamidobenzols, sondern die des Diamidophenols: $C_6H_3(NH_2)_2OH.2HCl$, resp. 2HJ. Die Salze der Jodwasserstoff-, Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure krystallisiren gut. Ihre wässerigen Lösungen bräunen sich rasch. Setzt man Alkalien hinzu, so färben sich die Lösungen dunkelblau, indem sich dabei braune Flocken ausscheiden. Das Diamidophenol konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht im freien Zustande erhalten werden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 768.)

**F. Wreden,** Einwirkung von *Jodwasserstoffsäure auf Toluol*. Hierbei erhält man nicht, wie Berthelot angiebt, einen gesättigten Kohlenwasserstoff, sondern $C_7H_{14}$, der bei 94 bis 100° siedet und bei 0° das spec. Gewicht 0,772 besitzt. Reducirt man die Camphersäure nach derselben Methode, so erhält man statt des gesättigten einen Kohlenwasserstoff, $C_8H_{14}$, *Hexahydroisoxylol* (vergl. C.-Bl. 1874. 384). Vf. hält daher den Uebergang der aromatischen Kohlenwasserstoffe in gesättigte für nicht ausführbar. Er hat ferner die Reduction des Naphtalins in Arbeit genommen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 769.)

**A. Popoff,** Einwirkung von *Zinkmethyl auf das Chloranhydrid der Phenylessigsäure*. Hierbei entsteht ein phenylirtes Trimethylcarbinol, $(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)C(HO)$. Dasselbe krystallisirt in langen Nadeln, die bei 20—22° schmelzen u. bei 220—230° sieden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 768.)

**E. Schrader,** Zur Kenntniss der *Phenolsulphosäuren*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 759.)

**N. Menschutkin,** Ueber die *Salze der Dialursäure*. Das von Liebig und Wöhler erhaltene Ammoniaksalz, $C_4H_2(NH_4)N_2O_4$, und das Kalisalz Strecker's, $C_4H_2KN_2O_4$, zerlegen sich, wenn man sie in Wasser löst. Aus diesen Lösungen erhält man eine andere Reihe Salze, deren Zusammensetzung durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann:

$$C_7H_8K_2N_4O_{10},\quad C_7H_8Na_2N_4O_{10},\quad C_7H_8BaN_4O_{10}.$$

Krystallisirt man die Salze des Kaliums und Ammoniums aus alkalischer Lösung um, so erhält man wiederum Salze der ersten Reihe. Die weiteren Untersuchungen werden das Verhältniss zwischen diesen zwei Reihen feststellen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 766.)

**H. Hlasiwetz,** Ueber die *Identität der Pyrogentisinsäure und des Hydrochinons*. Nachdem Vf. in Gemeinschaft mit Habermann festgestellt, dass das Hydrochinon nicht einen von den in der Literatur angegebenen, sondern den Schmelzpunkt hat, den sie für die Pyrogentisinsäure fanden (169°, C.-Bl. 1874. 568) erklärt er beide Verbindungen für identisch und bestätigt dadurch die von Ladenburg (C.-Bl. 1875. 358) ausgesprochene Vermuthung. Er bemerkt übrigens, dass er schon lange vor dem Erscheinen der Abhandlung Ladenburg's sowohl in der Wiener Akademie als auch im dortigen physikalisch-chemischen Verein vortragsweise berichtet habe. Im Zusammenhang mit dieser Thatsache könnte man jetzt auch die Gentisinsäure mit der Oxysalicylsäure ohne Weiteres für identisch zu erklären geneigt sein. So wahrscheinlich dies sein mag, so gestatten die Differenzen der vorliegenden Angaben über beide Säuren so wenig, wie früher die bei der Pyrogentisinsäure

und dem Hydrochinon, eine bestimmte Behauptung ohne eine erneuerte Untersuchung auch der Oxysalicylsäure auszusprechen. Eine solche hat Fischer bereits in des Vf's Laboratorium begonnen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 684.)

**P. von Rakowski** und **W. Leppert**, Ueber *Hydrochinoncarbonsäure*. Die Vermuthung, dass bei den Dioxybenzoësäuren ähnliche Umlagerungen auftreten können, wie sie Kolbe bei dem Uebergange von Salicylsäure in Paraoxybenzoësäure beobachtet hat, veranlasste die Vff. die ersteren in dieser Hinsicht zu untersuchen. Sie stellten sich hierbei die Aufgabe, die Hydrochinoncarbonsäure, von der unter Annahme der 1,4 Stellung des Hydrochinons nur eine existiren kann, sicher darzustellen. Bromsalicylsäure wurde mit Natron- oder Kalihydrat in Oxysalicylsäure umgewandelt, welche bereits von Lautemann und Liechti aus Jodsalicylsäure dargestellt wurde, von der aber die Constitution nicht festgestellt war. Die Identität dieser beiden Säuren wurde durch besondere Versuche nachgewiesen. Schmelzp. 196—197°. Zur Darstellung dieser Dioxybenzoësäure ist Bromsalicylsäure oder Jodsalicylsäure vorzuziehen, und ebenso ist es vortheilhafter zum Verschmelzen Natriumhydroxyd statt Kaliumhydroxyd anzuwenden. Beim Erhitzen dieser Säure über den Schmelzpunkt im Schwefelsäurebade auf 215° sublimirt reines Hydrochinon, kein Brenzkatechin; dagegen erhält man beim Destilliren auf freiem Feuer aus einer Retorte ein öliges Destillat, welches nach dem Auflösen in Wasser durch essigs. Blei gefällt wird. Aus dem Bleiniederschlage lässt sich Brenzkatechin isoliren. In dem Filtrat konnte Hydrochinon nachgewiesen werden, und zwar war die Menge des Hydrochinons stets bedeutender, als die des Brenzkatechins. Dasselbe Verhalten zeigte Oxysalicylsäure, während Liechti angiebt, dass er vorzugsweise Brenzkatechin erhalten hat, was wohl der Anwendung einer höheren Temperatur zuzuschreiben ist. Hiernach darf die aus Bromsalicylsäure wie Jodsalicylsäure erhaltene Säure wohl als die Hydrochinoncarbonsäure bezeichnet werden, und bei ihrer Bildung tritt demnach keine Umlagerung ein. Wird Hydrochinoncarbonsäure in wässriger Lösung mit schwachen Oxydationsmitteln behandelt, so lässt sich mit Aether eine krystallisirte Säure ausziehen, welche durch Reductionsmittel augenblicklich entfärbt wird und vermuthlich als Chinoncarbonsäure anzusehen ist. — Die Vff. haben auch die Carbonhydrochinonsäure nach Hesse's Angabe nochmals dargestellt, da dieser Chemiker angiebt, dass beim Erhitzen Hydrochinon entsteht. Wir haben aber in Uebereinstimmung mit Lautemann nur Brenzkatechin erhalten, was nach den Untersuchungen von Fittig und Mercalpine, nach denen Carbohydrochinonsäure mit Protocatechusäure identisch ist, zu erwarten war. Um jede Verwechslung mit der Dioxybenzoësäure aus Chinasäure zu vermeiden, haben die Vff. auch für die aus Bromsalicylsäure erhaltene den Namen Hydrochinoncarbonsäure gewählt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 788.)

**J. Stenhouse**, Ueber die Einwirkung von *Brom auf Protokatechusäure*, *Gallussäure und Tannin*. (Ann. Chem. **177**. 186; C.-Bl. 1875. 52.)

**J. Stenhouse**, Einwirkung von *Brom auf Bromopyrogallol und Bromopyrokatechin*. (Ann. Chem. **177**. 190; C.-Bl. 1875. 35.)

**Kern**, Beobachtungen bei der *Fabrication von Methylanilin im Grossen*. Aus denselben geht hervor, dass die Methylirung des Anilins mittels Holzgeist und Salzsäure sich stets auf die beiden Amidwasserstoffatome erstreckt, so zwar, dass das einmal angegriffene Anilinmolekül sofort in Dimethylanilin übergeht. In dem Reactionsproducte konnte nämlich Vf., selbst wenn die Methylirung, sei es absichtlich oder unabsichtlich, keine vollständige war, neben Dimethylanilin wohl noch intactes Anilin, nie aber die monomethylirte Base nachweisen. Zur Prüfung auf Monomethylanilin wurde die Reaction angewandt, welche Hofmann zur Trennung der beiden Basen benutzt hatte, nämlich die Behandlung der entwässerten Basen mit Chloracethyl, durch welches Agens Monomethylanilin in die Acetverbindung übergeführt wird, die leicht zu isoliren ist. — Vf. kann ferner die Beobachtung Hofmann's nicht bestätigt finden, dass durch Schwefelsäure noch ein Niederschlag von Anilinsulphat in dem Basengemenge erzeugt werde, wenn Chlorkalk die Gegenwart von Anilin nicht mehr anzeige; er findet im Gegentheile, dass auch hier die Chlorkalkreaction an Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig lasse. (Ber. Chem. Ges. **8**. 771.)

**Br. Radziszewski**, Ueber *Desoxybenzoin*. Vf. hat seine früheren Versuche, welche zur Synthese des Desoxybenzoins führten (C.-Bl. 1873. 522) wiederholt und gefunden, dass der betreffende Körper in der That Desoxybenzoin ist. (Ber. Chem. Ges. **8**. 756.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**A. Stutzer**, Untersuchungen über die *Rohfaser der Gramineen*. Da häufig bei Pflanzenfressern nach Genuss bestimmter Vegetabilien eine vermehrte Hippursäurebildung Statt findet, so hat Vf. festzustellen versucht, ob in der Rohfaser Benzolverbindungen präformirt enthalten sind. Er erhielt indess beim Kochen mit einem Gemische von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. conc. Schwefelsäure keine Benzolverbindungen, sondern nur Bernsteinsäure, Oxalsäure und Korksäure. Bei einem anderen Versuche der Rohfaser die Cellulose durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zu entziehen, konnte

man in der schwefelsauren Flüssigkeit nur Traubenzucker nachweisen. Von den sogen. incrustirenden Körpern war ausser Kalk nichts in Lösung gegangen. Die Prüfung auf Levulinsäure hat noch kein bestimmtes Resultat ergeben. (Ber. Chem. Ges. 8. 575.)

**C. Neubauer,** Ueber die *gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure.* 2. Abhandlung. Vf. hat noch mehrere Versuchsreihen über diesen Gegenstand ausgeführt und aus Allem, was er bis jetzt über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure beobachtet hat, geht wohl zur Genüge hervor, dass man in diesem Körper ein Antisepticum von unvergleichlichem Werthe hat, welches unzweifelhaft berufen ist, auch in der *Weintechnik* eine wichtige Rolle zu spielen. Allein die mitgetheilten Resultate lassen auch keinen Zweifel darüber, dass die Salicylsäure mehr ein Mittel ist, um Nachgährungen und Krankheiten der Weine zu verhindern, als bereits ausgesprochene Krankheiten in ihrem Weiterschreiten aufzuhalten oder gar zu heilen. Da ihm nach Publication seiner ersten Abhandlung zahlreiche Zuschriften zugegangen sind, welche alle denselben Wunsch nach bestimmten Recepten, ohne nähere Angaben über die Qualität der Weine aussprachen, so beantwortet er dieselben hier der Hauptsache nach wie folgt:

1. Die Salicylsäure eignet sich nicht zur Behandlung eines noch in Gährung begriffenen Weines, da zur Unterdrückung einer noch nicht beendeten Gährung verhältnissmässig grosse Mengen der Säure erforderlich sind.

2. Die Salicylsäure wird voraussichtlich da gute Dienste leisten, wo es sich darum handelt, Weine, die klar sind und auf der Höhe ihrer Entwickelung stehen, derartig haltbar für das Flaschenlager herzustellen, dass mit Sicherheit ein späteres Umschlagen auf der Flasche nicht mehr zu befürchten ist.

3. Die Salicylsäure ist wohl geeignet manche Weinkrankheiten zu verhindern, sehr viel weniger aber dazu, um Weine, die bereits in der Krankheit weiter fortgeschritten sind, wieder vollständig gesund zu machen.

4. Allgemein gültige und unfehlbare Recepte über die Quantitäten von Salicylsäure, die man für 1000 Liter Wein nothwendig hat, um denselben gegen alle Gefahren ein für allemal zu schützen, lassen sich nicht wohl geben. Es verbietet sich dies aus dem einfachen Grunde, weil die Qualität der Weine, der grössere oder geringere Gehalt an Alkohol, an Fermentstoffen, an noch vorhandenen Hefenzellen, ebenso wie etwa bereits schon vorhandene Kahm- oder Essigpilze, hierbei von ganz entschiedenem Einflusse sind.

5. Zunächst müssen von Seiten der Weinproducenten und Weinhändler stets Vorversuche im Kleinen mit der fraglichen Weinsorte angestellt werden, ehe man zur Behandlung grosser Quantitäten übergehen kann.

Zur Anstellung solcher Versuche empfiehlt es sich, Weine auf der Flasche mit steigenden Mengen von Salicylsäure, etwa von 0,02 bis 0,06 Grm. zu versetzen, diese Weine sodann unter den verschiedensten Verhältnissen, stehend und liegend, warm und kalt, im Sonnenschein und im Schatten aufzubewahren und nach Ablauf längerer Zeit ihr Verhalten zu prüfen. Die Salicylsäure, welche in Wasser nur sehr schwer löslich ist, löst man zu diesem Zwecke am besten in reinem, fuselfreiem Weingeist, von dem sie in sehr grosser Menge mit Leichtigkeit aufgenommen wird. Vf. löst 2 Grm. Salicylsäure in 100 Cubikcentimeter Weingeist und setzt von dieser Lösung zu jeder Flasche Wein 1—3 Cubikcentimeter, entsprechend 0,02, bis 0,06 Grm., um ihre Wirkungen auf den Wein unter verschiedenen äusseren Verhältnissen kennen zu lernen. Je nach Ausfall dieser unumgänglich nothwendigen Versuche, mag man sodann zur Anwendung im Grossen übergehen. (J. prakt Chem. [N. F.] 11. 354.)

**v. Mering** und **Musculus,** Ueber einen *neuen Körper im Chloralharn.* Die widersprechenden Ansichten, welche gegenwärtig über die Veränderungen des Chlorals im Organismus herrschen, veranlassten die Vf., Versuche auszuführen, welche die soviel ventilirte Frage, ob das Chloral seine Wirkung einer Spaltung in Chloroform und Ameisensäure verdankt, in einfacher Weise endgültig zu entscheiden. In der Exspirationsluft chloralisirter Thiere wurde kein Chloroform gefunden, ebensowenig Chloroform oder Ameisensäure im Harn. Dagegen konnte die Gegenwart einer neuen Säure nachgewiesen werden, deren Zusammensetzung der Formel $C_7H_{12}Cl_2O_6$ entspricht. Dieselbe krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die sternförmig gruppirt sind und sehr an Tyrosinkrystalle (bei starker Vergrösserung) erinnern. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, löslich in einem Gemenge von Alkohol und Aether, unlöslich in reinem Aether. röthet intensiv blaues Lackmuspapier und zersetzt kohlensaure Salze, reducirt beim Kochen alkalische Kupferlösung, Silber- und Wismuthoxyd und färbt mit kohlens. Natrium schwach alkalisch gemachte Indigolösung gelb; sie besitzt linksseitige Circumpolarisation, die von der Temperatur unabhängig zu sein scheint. Bis jetzt wurden dargestellt das Kalium-, Natrium-, Barium- und Kupfersalz. Nach Ansicht der Vff. entsteht die Säure dadurch, dass das Chloralhydrat oder vielmehr ein Theil desselben sich mit einer Substanz des Organismus verbindet und in dieser Verbindung ausgeschieden wird. Das Chloralhydrat gehört daher zu denjenigen Körpern, welche sich mit Producten des Organismus chemisch verbinden und in dieser Verbindung ausgeschieden werden. Die wichtige Entdeckung

Wöhler's, dass in den Körper eingeführte Benzoësäure im Harne als Hippursäure wieder erscheint, lieferte das erste Beispiel des genannten Processes. Spuren von Chloralhydrat verlassen allerdings den Organismus unzersetzt. Die Vff. schlagen für die Säure einstweilen den Namen *Uro-Chloralsäure* vor. — Ausser nach Chloralhydrat haben die Vff. auch nach anderen Stoffen Reduction und Linksdrehung im Harne gefunden, so nach Crotonchloralhydrat und Morphin. (Ber. Chem. Ges. **8**. 662.)

**E. Baumann** und **J. v. Meriug**, Ueber das Verhalten des *Sarkosins im Organismus*. Nach Untersuchungen von Schultzen (C.-Bl. 1872. 629) sollen nach Fütterung von Hunden mit Sarkosin die Harnsäure und der Harnstoff im Harn vollständig verschwinden, dafür Methylhydantoinsäure und ein schwefelhaltiger Körper auftreten, der durch Anfügung des Sulphaminsäurerestes an das Sarkosin entstanden gedacht werden konnte. Zwei Versuche, welche die Vff. ausführten, ergaben indess, dass im Organismus des Menschen die Bildung einer wesentlichen Menge von Methylhydantoinsäure nach Sarkosingenuss nicht stattfindet. Ferner liess sich zeigen, dass das Sarkosin den Organismus im Wesentlichen unverändert passirt. Was den schwefelhaltigen Körper von Schultzen anlangt, so hat schon Salkowski (C.-Bl. 1875. 184) mitgetheilt, dass er denselben nach Sarkosinfütterung nach der von Schultzen angegebenen Methode nicht finden konnte. Auch die Vff. erhielten ein gleiches negatives Resultat. (Ber. Chem. Ges. **8**. 584.)

**E. Salkowski**, Ueber das Verhalten des *Sarkosins im Thierkörper*. Dass das Sarkosin unverändert ausgeschieden wird, hat Vf. direct dadurch bewiesen, dass er das krystallisirte Sarkosinkupfer aus dem Harne gewann. Wie gross aber der Antheil des unverändert ausgeschiedenen Sarkosins ist, darüber spricht Vf. die Ansicht aus, dass ein nicht unerheblicher Theil als Methylharnstoff austritt. Er stützt sich dabei vor Allem auf das Resultat der Harnstoffbestimmung nach der Bunsen'schen Methode. Nach dieser erhielt er nämlich in dem Fütterungsharne fast $1^1/_2$ Mal so viel Harnstoff, wie in dem Harne der vorhergehenden Normalperiode. — Ueber die von Schultzen angegebene Bildung von Methylhydantoinsäure spricht sich Vf. nicht so bestimmt negirend aus, wie Baumann und Meiing es thun. (Ber. Chem. Ges. **8**. 638.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**A. Frenzel** und **G. vom Rath**, Ueber merkwürdige *Verwachsungen von Quarzkrystallen auf Kalkspath* von Schneeberg in Sachsen. (Pogg. Ann. **155**. 17.)

**G. vom Rath**, *Mineralogische Mittheilungen*: *Pseudomorphe Monticellite* von Pesmeda am Monzoni. Zwillinge des *rhombischen Schwefels*. Kalkspath aus dem Ahrenthal. Quarzzwilling aus Japan. (Pogg. Ann. **155**. 24.)

**Beghin** und **Ch. Mène**, Analyse einer *fossilen Kohle* von der Insel Suderöe. Seit längerer Zeit kennt man auf der Insel Suderöe, einer der Faröerinseln, bedeutende Kohlenlager. Diese Kohle ist von den Vffn. untersucht worden. Sie erhielten bei der trockenen Destillation 46,52 p. c. flüchtige Substanz, 51,98 p. c. Coaks und 1,50 p. c. Asche. Die Dichte wurde gleich 1,3531 gefunden und die Elementaranalyse ergab 70,672 Kohlenstoff, 1,052 Wasser, 1,500 Asche, 5,148 Wasserstoff, 21,628 Stickstoff und Sauerstoff. (C. r. **80**. 1404.)

**Credner**, Ueber das neue Vorkommen von *bunten Turmalinen* bei Wolkenburg in Sachsen. Während schwarze Turmaline zu den gewöhnlicheren Mineralvorkommnissen zählen, sind die rothen, blauen und grünen Varietäten Seltenheiten. Zu den Fundpunkten der letzteren gehörten früher auch einige sächsische, in der Nähe von Penig im Granulitgebiete gelegene Localitäten, welche jedoch seit vielen Jahren vollständig ausgebeutet sind. Erst neuerdings wurde durch einen tiefen Einschnitt der im Bau begriffenen Muldenthal-Eisenbahn direct oberhalb Wolkenburg ein neues Vorkommen blossgelegt, welches nicht nur eine reiche mineralogische Ausbeute ergab, sondern auch die Beobachtung der geologischen Verhältnisse und der Art und Weise des Auftretens der bunten Turmaline ermöglichte.

In jenem Einschnitte wird der Granulit u. a. von einem etwa zwei Meter mächtigen Gang von Turmalingranit durchsetzt, welcher ein grobkörniges Gemenge von fleischrothem Orthoklas, weissem Oligoklas, grauem Quarz, silberweissem Kaliglimmer und sammtschwarzem Turmalin bildet. Die bleistift- bis zollstarken sechsseitigen Säulen des letzteren durchspicken in den beiderseitigen, den Salbändern benachbarten Gangzonen das übrige grobkrystallinische Gemenge wirr und ordnungslos, nach der Gangmitte zu jedoch gruppiren sie sich zu fächerartigen Büscheln, welche von beiden Seiten nach der centralen Symmetrieebene zu divergiren. Ganz augenscheinlich hat hier eine von den Salbändern ausgehende und nach der Mitte der ehemaligen Spalte fortschreitende Krystallisation Statt gefunden, bis schliesslich die beiderseitig ausschiessenden Ausscheidungsproducte in der Medianebene zusammenfliessen. Nicht überall jedoch war diese Spaltenausfüllung eine vollständige, vielmehr blieben hier und da centrale Drusenräume offen, und sie sind es, in denen als jüngste Gangformation Lithionglimmer, Quarz, Orthoklas und farbige Turmaline zur Ausbildung gelangten. Letztere sind meist rosenroth und durchschiessen entweder

die übrige Mineralvergesellschaftung in strahligen Büscheln und einzelnen säulenförmigen Individuen, oder bilden fast ausschliesslich für sich allein Aggregate, also einen rosafarbigen Turmalinfels, der jedoch leicht zerfällt und dann eine sehr grosse Zahl mehr oder weniger klarer Säulenbruchstücke, ferner am oberen oder unteren Ende, seltener beiderseitig ausgebildete Krystalle von Rosaturmalin lieferte. — Neben den bei Weitem vorwaltenden rosenfarbigen, kamen Turmaline von dunkelkirschrother, weingelber, lichtnelkenbrauner, blassolivengrüner, smaragdgrüner, tiefschwärzlichgrüner Farbe, viel seltener mehrfarbige Krystalle vor, deren eine Hälfte rosaroth, deren andere weingelb oder lichtolivengrün war. — Die Hauptmasse der ebenso interessanten wie werthvollen Ausbeute dieses Vorkommnisses ist der Sammlung der geologischen Landesuntersuchung von Sachsen einverleibt und vom Vortragenden in einer demnächst in der Zeitschrift der Deutschen geolog. Gesellschaft erscheinenden Abhandlung eingehender bearbeitet worden. (Sitzungsber. d. Naturf. Ges. z. Leipzig; vom Vf. mitgetheilt.)

**A. Habel**, Ueber die Art und Weise der *Bildung des Guano*. Allgemein herrschte die Ansicht, der Guano auf den Inseln der Chincha sei eine Anhäufung von Excrementen der auf den Inseln zu Tausenden sich aufhaltenden Vögelarten. In Wirklichkeit ist dies nur theilweise der Fall; und der Guano besteht aus zwei Massen, die in zwei verschiedenen Zeiträumen und auf zweierlei Weise gebildet wurden. Die oberste, bei Weitem geringere Masse desselben besteht aus den Excrementen von Vögeln und deren Leichen, sowie aus den Excrementen und Leichen von Seehunden (Otaria), welche sich auf den Inseln aufhielten. Die untere, bei Weitem grösste Masse, bildete sich in vorhistorischen Zeiten durch das Hinabsinken zum Meeresgrunde der Excremente zahlreicher, auf einem kleinen Raume des Meeres sich aufhaltender Wasservögel. Auf diese Weise bildeten sich Schichten, welche Schichten später sammt dem Meeresgrunde gehoben wurden und die Inseln bildeten. Diese Art von Bildung des Guano findet noch heutzutage statt. (Wien. Anz. 1875. 141.)

---

## Untersuchungen über die Sulphine,

von

A. Cahours.

In zwei früheren Abhandlungen (C.-Bl. 1865. 567. 803) hat Vf. mitgetheilt, dass das Methylsulphür durch moleculare Verbindung mit verschiedenen alkoholischen Radicalen eine Reihe von Jodüren giebt, deren untereinander ganz analoge Radicale je nach der Art des Alkoholradicales verschieden sind. Diese Verbindungen lassen sich durch die allgemeine Formel

$$S_2(C_2H_3)_2(C_{2m}H_{2m+1})J$$

ausdrücken. Sie können das Jod leicht durch Wechselzersetzung gegen Chlor, Brom, Jod oder Sauerstoff austauschen und geben im letzteren Falle Verbindungen, welche sehr stark alkalisch sind, selbst die stärksten Säuren sättigen und mit denselben gut charakterisirte, meist krystallisirbare Salze bilden.

Die Reaction, nach der diese Jodüre entstehen, ist höchst einfach und lässt sich durch die allgemeine Gleichung

$$S_2(C_2H_3)_2 + C_{2m}H_{2m+1}J = S_2(C_2H_3)(C_{2m}H_{2m+1})J$$

ausdrücken.

Vf. hat ferner die Annahme ausgesprochen, dass man durch Einwirkung eines Dibromürs auf Methyl- oder Aethylsulphür Verbindungen erhalten könnte, welche durch Vereinigung zweier Moleküle des Sulphürs mit 1 Mol. des zweiwerthigen Bromürs entstehen. Für das Methylsulphür und Aethylendibromür würde die Reaction

$$2[S_2(C_2H_3)_2] + C_4H_4Br_2 = S_4\left\{\begin{matrix}(C_2H_3)_4\\(C_4H_4)''\end{matrix}\right\}Br_2$$

eintreten. Die Analyse des Chloroplatinates hat bei der Platinbestimmung Resultate ergeben, welche mit der Formel $S_4\left\{\begin{matrix}(C_2H_3)_4\\(C_4H_4)''\end{matrix}\right\}Cl_2Pt_2Cl_4$ übereinstimmen, und es

diesem Grunde glaubte Vf. annehmen zu dürfen, dass die obige Reaction wirklich Statt gefunden habe. Dehn hat sich in einer i. J. 1870 veröffentlichten Arbeit (Ber. Chem. Ges. 2. 479) dagegen ausgesprochen und gezeigt, dass sich unter genannten Umständen ein Trimethylsulphinbromür und ausserdem ein zweites Bromür von noch complexerer Beschaffenheit bildet. Vf. hat deshalb seine Untersuchungen wieder aufgenommen. Er hat dabei die Entstehung des Trimethylsulphinbromürs bestätigt und auch das entsprechende Chloroplatinat in reichlichen Mengen dargestellt, ausserdem eine geringe Spur eines secundären Chloroplatinates, welches in siedendem Wasser kaum löslich ist. Die Formel $S_3\left\{\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\(C_4H_4)''\end{matrix}\right\}Cl_2Pt_2Cl_4$, welche Dehn für seine Verbindung gegeben hat, scheint indess wenig wahrscheinlich, da dieselbe eine unpaare Anzahl von Schwefelatomen enthält. Nach diesen Resultaten erschien es von Interesse, die Natur der Producte zu untersuchen, welche bei der wechselseitigen Einwirkung von alkoholischen Sulphüren auf Jodüre oder Bromüre verschiedener Art, sowie umgekehrt durch die Einwirkung alkoholischer Jodüre auf verschiedene Sulphüre entstehen.

*Einwirkung von Benzylbromür auf Methylsulphür.* Beide Verbindungen mischen sich leicht miteinander und geben eine homogene, fast farblose Flüssigkeit. Erhitzt man dieselbe in einer geschlossenen Röhre einige Secunden lang im Wasserbade, so scheidet sich sogleich eine zähe, schwere, gelbliche Substanz ab, deren Menge sich mit der Dauer der Erhitzung bis zu einer gewissen Grenze hin vermehrt, und zuletzt erstarrt das Ganze zu einer bräunlichen festen Masse, in deren Innerem man einige Krystalle bemerkt. Nach zwei- oder dreistündigem Erhitzen hat man in dem Rohre zwei verschiedene Substanzen, nämlich ausser der vorher genannten noch ein leicht bewegliches gelbliches Oel, welches leicht durch Decantiren zu trennen ist. Das letztere giebt bei der Destillation eine geringe Menge eines zwischen 40 und 45° siedenden Productes, welches nichts anderes als das im Ueberschusse angewendete Methylsulphür ist; dann steigt der Siedepunkt und die letzten Portionen gehen erst zwischen 200 u. 205° über. Das feste Product ist in Wasser leicht löslich und aus dieser Lösung lassen sich durch Abdampfen schöne Prismen von Trimethylsulphinbromür trennen. Wenn man bei der beschriebenen Reaction im Anfange die Mischung nicht häufig schüttelt, um das dicke Product in dem Maasse, wie es sich bildet, zu sammeln, so bilden sich mitunter Klumpen, welche, weil sie nur in unvollkommener Berührung mit den reagirenden Substanzen sind, die Vollendung der Reaction verhindern. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, hat Vf. dem Gemenge eine gewisse Quantität Methylalkohol zugesetzt, welcher die beiden auf einander wirkenden Substanzen auflöst und dadurch die Reaction zwar verlangsamt, aber auch zur völligen Vollendung bringt. Indessen spielt hierbei der Methylalkohol nicht blos die Rolle eines einfachen Lösungsmittels, sondern nimmt an der Reaction Theil. Erhält man nämlich die Mischung mehrere Stunden lang auf 100°, so geht die Reaction sehr regelmässig von Statten und nach Vollendung derselben haben sich zwei Schichten gebildet: die untere, farblose erstarrt beim Abkühlen zu einer aus gekreuzten prismatischen Nadeln bestehenden Masse; die obere ist ölig, sehr leicht beweglich und bräunlich gefärbt. Die Trennung dieser beiden Producte gelingt sehr leicht und vollständig. Die krystallisirte Substanz löst sich leicht in Wasser, woraus sie sich durch freiwilliges Verdunsten in Form dicker Prismen abscheidet; diese haben die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Trimethylsulphinbromürs. Die braune ölige Flüssigkeit beginnt bei der Destillation noch unterhalb 100° zu sieden, aber die Temperatur steigt rasch und wird zwischen 166—172° beständig; der grössere Theil geht zwischen diesen beiden Punkten über; endlich steigt der Siedepunkt von Neuem und die letzten Portionen destilliren erst über 200°. Das zwischen 166 und 172° gesammelte Product wurde mit Kalilauge und dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es bildete dann eine farblose, ange-

nehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche zwischen 168 und 178° siedet. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel des Methylbenzyloxydes übereinstimmten. Vf. hat denselben Körper auch direct durch Einwirkung von Benzylchlorür und Kaliummethylat erhalten. Das Methylbenzyloxyd, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Die Entstehung erklärt sich durch folgende Gleichungen:

$$\underset{\text{Benzylbromür}}{C_{14}H_7Br} + 2\underset{\text{Methylsulphür}}{[S_2(C_2H_3)_2]} = \underset{\substack{\text{Trimethylsulphin-}\\\text{bromür}}}{S_2(C_2H_3)_3Br} + \underset{\substack{\text{Benzylmethyl-}\\\text{sulphür}}}{\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2}$$

$$\underset{\substack{\text{Benzyl-}\\\text{bromür}}}{C_{14}H_7Br} + \underset{\text{Methylsulphür}}{S_2(C_2H_3)_2} + \underset{\text{Methylalkohol}}{2(C_2H_3HO_2)} = \underset{\substack{\text{Trimethylsulphin-}\\\text{bromür}}}{S_2(C_2H_3)_3Br} + \underset{\substack{\text{Methylbenzyl-}\\\text{oxyd}}}{\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2}.$$

*Einwirkung von Methyljodür auf Benzylsulphür.* Beide Verbindungen wurden mehrere Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. In der Kälte findet keine Reaction Statt, bei 100° aber geht dieselbe lebhaft von Statten und ist nach 7—8 Stunden vollendet. Der Inhalt der Röhren wurde mit Wasser gewaschen u. giebt an letzteres eine beträchtliche Menge von Trimethylsulphinjodür ab, aus welcher Lösung sich dasselbe durch Abdampfen in grossen Prismen abscheiden lässt. Vf. hat es in das Chlorür und dann in das Chloroplatinat umgewandelt, welches die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Trimethylsulphinplatinchlorides besitzt. Der in Wasser unlösliche Theil enthält eine grosse Menge einer braunen, stark reizend riechenden Flüssigkeit, welche *Benzyljodür* ist. Dasselbe siedet bei 218—220° und giebt mit Ammoniak erhitzt Trimethylamin. Die Reaction bei der Entstehung dieser Substanzen ist folgende:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}S_2 + 3\,(C_2H_3J) = S_2(C_2H_3)J + 2\,(C_{14}H_7J).$$

*Einwirkung von Methylenjodür auf Methylsulphür.* Das Methylendijodür wirkt schon in der Kälte auf das Methylsulphür ein; erwärmt man die Mischung auf 100° in einer geschlossenen Röhre, so vollendet sich die Einwirkung in einigen Stunden und man erhält schliesslich eine feste zusammenhängende, krystallinische, bräunliche Masse, welche durch Wasser in zwei Substanzen geschieden wird: Der eine Theil löst sich darin reichlich und ist Trimethylsulphinjodür; der andere ölige, dunkler gefärbte Theil spaltet sich bei der Rectification in ein bei 170° siedendes Product, welches eine gewisse Menge des Dijodürs enthält, und in eine höher siedende Substanz (etwa 200°). Letztere Flüssigkeit, sich selbst überlassen, erstarrt allmälig krystallinisch zu einer stark nach Zwiebeln riechenden Masse. Diese Krystalle, von dem ihnen anhaftenden Oele durch Abpressen getrennt, zeigen die Eigenschaften des Methylensulphürs, welches Girard erhielt, indem er nascirenden Wasserstoff auf Schwefelkohlenstoff einwirken liess, und welches später Hofmann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Methylaldehyd dargestellt hat.

Der vom Wasser gelöste Antheil hinterliess beim Abdampfen grosse farblose Prismen, welche das Aussehen des Trimethylsulphinjodürs besitzen. Vf. verwandelte letzteres wie das vorhergehende in das Chloroplatinat und erhielt auf dem Wege fractionirter Fällungen verschiedene Producte, deren Analysen stets zu der Formel $S_2(C_2H_3)_3ClPtCl_2$ führten. Die Reaction zwischen Methylsulphür und Methylenjodür entspricht daher der folgenden Gleichung:

$$3[S_2(C_2H_3)_2] + C_2H_2J_2 = 2[S_2(C_2H_3)_3J] + C_2H_2S_2.$$

*Einwirkung von Aethylenbromür auf Methylsulphür.* Beide Substanzen zu gleichen Gewichtsmengen miteinander gemischt und auf 100° in geschlossenen Röhren erhitzt, scheiden bald reichliche Krystallmassen ab. Nach einer mehrstündigen Erhitzung, sobald sich die Menge der Krystalle nicht vermehrt, lässt man abkühlen und behandelt den Inhalt der Röhren mit Wasser. Die Krystalle lösen sich darin, während sich ein schweres Oel abscheidet. Letzteres liefert bei der Destillation eine gewisse Menge unverändertes Aethylenbromür und eine Flüssigkeit, welche bei einer höheren Temperatur siedet. Wenn man diese in einem offenen Gefässe erhitzt, so scheiden sich Krystalle ab, die die Eigenschaften des Aethylensulphürs besitzen. Was die wässerige Lösung betrifft, so liefert sie bei Verdampfung grosse Prismen von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Trimethylsulphinjodürs; durch Wechselzersetzung wurde hieraus das entsprechende Chlorhydrat und Chloroplatinat dargestellt. Bei der Fällung des letzteren entsteht eine geringe Menge eines helleren Pulvers, welches sich selbst in siedendem Wasser kaum löst. Dasselbe konnte aus Mangel an Material nicht genau untersucht werden. Die Einwirkung des Aethylendibromürs auf Methylsulphür lässt sich hiernach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3[S_2(C_2H_3)_2] + C_4H_4Br_2 = 2[S_2(C_2H_3)_3Br] + C_4H_4S_2.$$

(C. r. **80**. 1317.)

---

## Kleine Mittheilungen.

**Entfernung des unterschwefligsauren Natrons aus Papierbildern**; nach H. J. Newton. Vor einigen Jahren theilte Newton der photographischen Section des amerikanischen Instituts mit, dass sich durch Zusatz von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd zum Waschwasser jede Spur von unterschwefligsaurem Natron aus den Papierbildern entfernen lasse. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Mittheilung wurde eine Commission von vier Mitgliedern eingesetzt; diese hat sich viermal versammelt und veröffentlicht jetzt ihren Bericht.

Die Commission hat weder Zeit noch Ausgaben gescheut, um zur Lösung ihrer Aufgabe zu gelangen; obgleich mancherlei Ursachen für das Verderben der Bilder existiren, so ist doch unzweifelhaft das Vorhandensein von unterschwefligsaurem Natron im Bilde die schädlichste. Im Laufe ihrer Arbeit hat die Commission gefunden, dass das genannte Salz äusserst hartnäckig an den Papierbildern anhängt, und dass auf hundert Bilder nicht ein total davon befreites kommt. Das Newton'sche Mittel wäre demnach, wenn es das Versprochene leistet, von sehr grosser Wichtigkeit.

Das beste Erkennungsmittel für unterschwefligsaures Natron ist frisch und sorgfältig bereitete Jodstärke; sie weist $^1/_{250}$ Grm. in der Unze, also $^1/_{12960}$ deutlich nach. Ferner hat die Commission festgestellt, dass das essigsaure und das salpetersaure Bleioxyd die sichersten Zersetzungsmittel für unterschwefligsaures Natron sind. Nach dem Fixiren in Bleilösung getauchte und in nur viermal gewechseltem Wasser gewaschene Bilder enthielten keine Spur von unterschwefligsaurem Natron, während Abdrücke, die ohne Anwendung von Blei 24 Stunden im laufenden Wasser gelegen haben, dieses Salz noch nicht gänzlich verloren haben.

Es folgen hier Newton's Vorschriften für die verschiedenen Bäder:

*Silberbad*: Wasser 480 Thle., salpetersaures Silber 40 Thle., salpetersaures Ammon 20 Thle., salpetersaures Blei 5 Thle. — Durch Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Das gesilberte Papier wird nach dem Trocknen zehn Minuten lang Ammoniakdämpfen ausgesetzt. Man druckt ziemlich kräftig. Nach dem Drucken kommt das Bild in das Anthony'sche *Essigsäurebad*: Wasser 320 Thle., Essigsäure 1 Thl. Hiernach wäscht man dreimal in reinem Wasser. — *Tonbad*: Wasser 1000 Thle., Chlorgold 1 Thl., kohlensaure Magnesia 3 Thle., gesättigte Borax-Lösung 2 Thle., weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein) 2 Thle., gesättigte Kalklösung 32 Thle. Kurz vor dem Gebrauche verdünnt man mit soviel Wasser, dass die Tonung in der gewünschten Zeitdauer vor sich geht. — *Fixirbad*: Wasser 8 Thle., unterschwefligsaures Natron 1 Thl. — *Erstes Wässerungsbad*: Wasser 160 Thle, essigsaures Bleioxyd 1 Thl., Essigsäure 2 Thle.

Die Commission arbeitete in folgender Weise: Die Bilder wurden nach dem Copiren zehn Minuten in das Essigsäurebad gelegt, dann dreimal gewaschen. 2 Grm. Chlorgold wurden in 600 Grm. Wasser gelöst. und mit kohlensaurer Magnesia neutralisirt. Dann wurden die Boraxlösung, das Kalkwasser, der Brechweinstein und schliesslich noch 1800 Grm. Wasser zugesetzt. Hierin wur-

den die Bilder getont; nach dem Fixiren blieben sie fünf bis zehn Minuten in der Bleilösung; auf jeden Bogen Papier wurde 1 Liter dieser Lösung benutzt, was jedoch viel zu viel ist. Darauf wurden die Bilder viermal gewässert: auf jeden Bogen wurden im Ganzen fünf Liter Waschwasser benutzt. Im vierten Waschwasser war kein unterschwefligsaures Natron mehr zu entdecken. Der Bericht ist unterzeichnet von B. GARDNER, H. J. ANTHONY, J. CHILSON und O. G. MASON. NEWTON setzt noch hinzu, dass bei kohlensäurehaltigem Wasser der Zusatz von Essigsäure nothwendig sei, um der Bildung von kohlensaurem Bleioxyd vorzubeugen, das sich sonst an die Abdrücke ansetze. DUCHOCHOIS hat das Newton'sche Verfahren zehn Monate lang beim Auswässern von Porzellanbildern benutzt, und constatirt, dass alle mit Bleilösung behandelten Abdrücke unverändert geblieben sind, wärend die nur mit Wasser gewaschenen verblichen sind. (Phot. Arch. **16**. 81.)

**Ueber das Jervin**, von MITCHELL. Dieses bisher nur im Veratrum album nachgewiesene Alkaloid hat Vf. auch in V. viride aufgefunden. Es bildet ein weisses, leichtes, geschmack- und geruchloses, schwach alkalisch reagirendes Pulver, schmilzt bei 205° und verbrennt in höherer Temperatur mit russender Flamme; in Wasser ist es unlöslich, in heissem Alkohol sehr leicht löslich; beim Erkalten scheidet es sich daraus öfters krystallinisch ab, in Chloroform leicht, in Benzin schwer löslich. Essigs. und phosphors. Jervin sind in Wasser leicht, schwefels., salpeters. und salzs. Jervin in Wasser und Alkohol schwer löslich. Aus den Salzlösungen wird die Base durch Goldchlorid gelb, käsig, durch Platinchlorid gelb, körnig, durch Rhodankalium und Jodquecksilberkalium weiss gefällt. Mit conc. Schwefelsäure in Berührung, färbt sich das Jervin erst strohgelb, dann grün, die salzs. und salpeters. Lösung färbt sich beim Kochen strohgelb. (The Pharm. J. and Transact. **3**. 796; Arch. Pharm. [4] **6**. 548.)

**Vorschlag zur Gewinnung des Vanillins als Nebenproduct.** Zur Fabrication des Holzstoffes auf chemischem Wege behandelt man Nadelhölzer in eisernen Kesseln unter hohem Druck mit einer Lösung von Aetznatron. Die hierbei resultirende Lauge besteht nach der Untersuchungen des (ungenannten) Vf's. aus den Natronsalzen von Harzsäuren, Humussäuren, Essigsäure, Kohlensäure und einigen anderen harzartigen Körpern. In dieser Lauge musste das Natronsalz des Vanillins vorhanden sein, wenn dasselbe nicht unter dem hohen Drucke und der entsprechend hohen Temperatur zerstört worden war. Dahin gehende Versuche ergaben durch den intensiven Vanille-Geruch das Vorhandensein dieses Körpers. Der Geruch trat immer dann hervor, wenn man obige Lauge mit Säuren behandelte und einige Tage stehen liess. Es ist bei den wenigen Versuchen, die Vf. über diesen Gegenstand nur anstellen konnte, nicht gelungen, das krystallisirte Vanillin zu erhalten. Er beabsichtigt durch diese Notiz die diesem Industriezweig nahe stehenden Kreise auf die Gewinnung des Vanillins aus den Laugen der Holzstofffabriken, die seiner Ansicht nach ausführbar und rentabel ist, aufmerksam zu machen. (Pol. J. **216**. 372.)

**Zur Prüfung des Jodkaliums**; von J. PERSONNE. Das Princip der Prüfungsmethode beruht auf der Thatsache, dass, wenn man zu einer Lösung von Jodkalium nach und nach Quecksilberchloridlösung setzt, Kaliumchlorid u. Kaliumquecksilberjodid: $2KJ + HgCl = KCl,KJ + HgJ$. zwei in Wasser leicht lösliche Verbindungen entstehen, dass aber der geringste Ueberschuss von Quecksilberchlorid einen permanenten rothen oder rosenrothen Niederschlag erzeugt, welcher das Ende der Operation anzeigt. Die Farbe des Niederschlages zeigt zugleich eine solche Empfindlichkeit, dass man die Prüfung sowohl bei künstlichem, wie bei Tageslicht vornehmen kann. Nimmt man 10 C.-C. einer Jodkaliumlösung, welche 0,2 Aequivaleut, also im Lit. 33,2 Grm. KJ enthält und setzt dazu eine Lösung von Quecksilberchlorid, welche 0,1 Aeq., also im Liter 13,55 Grm. HgCl enthält, so bedarf man von letzterer genau 10 C.-C. und dann noch einen Tropfen, um einen permanenten rothen Niederschlag auftreten zu sehen. Beide Flüssigkeiten neutralisiren sich also zu gleichen Volumen. Zur Darstellung der Quecksilberlösung wägt man 13,55 Grm. Quecksilberchlorid, ca. 10 Grm. Chlornatrium oder Chlarkalium ab und setzt soviel destillirtes Wasser hinzu, dass das Ganze 1 Lit. beträgt. 10 C.-C. dieser Lösung enthalten also 0,1355 Grm. HgCl Von dem zu prüfenden Jodkalium, welches jedoch vorher getrocknet sein muss, löst man 3,32 Grm. in Wasser, verdünnt bis auf 100 C.-C., misst davon 10 C.-C. ab und setzt zu diesen unter beständigem Umrühren tropfenweise von obiger Quecksilberlösung aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette so lange, bis eine schwache rosenrothe Trübung eintritt. Hatte man von der Quecksilberlösung 10 C.-C. verbraucht, so ist das Jodkalium rein. Waren nur 9 C.-C. erforderlich gewesen, so enthält das Salz nur 90 p. c. Jodkalium. (Pharm. C.-H. **16**. 193.)

**Schwedische Bessemerwerke.** Nach D. FORBES sind jetzt in diesem Lande 13 Bessemer-Stahlwerke in Thätigkeit; bei den mehrsten derselben ist die grösste Aufmerksamkeit auf die Production eines ganz besonders weichen Stahls, mit nicht mehr als 0,1—0,15 und allerhöchstens 0,2 p. c. Kohlenstoff gerichtet behufs Herstellung weicher Stahlplatten, nach welchen grosse Nachfrage Statt findet. Die schwedischen Stahlfabrikanten haben indess sehr bedeutende Schwierigkeiten darin gefunden, eine ganz gleichartige Production dieser Qualität in den Bessemer-Convertern zu erzielen, welche in Schweden gewöhnlich direct aus dem Hohofen gefüllt werden, nicht allein weil das kohlenstoffarme Eisen eine hohe Temperatur zur vollkommenen Schmelzung verlangt, sehr geneigt ist zu erstarren und Schalen oder Krusten in den Giesskellen anzusetzen, sondern auch

weil das Metall, beinahe frei von Kohle, leichter Sauerstoff aufnimmt und rothbrüchig wird, was nur durch die Hinzufügung von Spiegeleisen verhütet werden kann Diese Zustände vereinigen sich jetzt, um die schwedischen Bessemer-Stahl-Fabrikanten sehr vorsichtig bei Uebernahme von Contracten über grosse Lieferungs-Quantitäten solchen weichen Stahls zu machen, ausgenommen zu hinreichend hohen Preisen, die alles Risico decken. In dem officiellen Berichte des Directors Westerman vom Jahre 1873, dessen erster Theil in der letzten Nummer von Jern Kontorets-Annaler für 1874 pag. 314 veröffentlicht wurde, ist eine Beschreibung der jüngst errichteten Bessemer-Stahlwerke in Schweden, Iggesund-Stahlwerke, gegeben. Die Stahlwerke enthalten einen Hohofen mit der erforderlichen Bessemer-Anlage, nebst schwerem Walzwerk für die Stahlgüsse und leichterem Walzwerk für Stäbe von gewöhnlichen Dimensionen bis zur gänzlichen Vollendung; während ein zweiter Hohofen und ein Dampfhammer noch in der Errichtung begriffen ist und ein dritter projectirt wird. Die Gebläsemaschine der Bessemer-Werke besteht aus zwei doppelt wirkenden horizontalen Cylindern, 38 Zoll im Durchmesser und mit 36 Zoll Hub, die bei den gewöhnlichen 108 Umgängen pro Minute 10,200 schwedische Cubikfuss Luft liefern. Jeder Cylinder ist durch eine besondere Wasser-Turbine von 200 Pferdekräften getrieben, so dass im Ganzen 400 Pferdekräfte erforderlich sind. 60 schwedische Centner oder $2^1/_2$ englische Tons machen die gewöhnliche Charge in den Convertern aus, und das Blasen dauert im Allgemeinen nur $5^1/_2$—6 Minuten; die Windpressung variirt von 280—300 Linien Quecksilber, beim Kochen nur 150 Linien. Das verwendete Roheisen ist grau mit einem schmalen weissen Saum; es wird aus Erzen geschmolzen, von denen $^1/_3$ aus Dannemora kommen und die manganhaltig sind. Die Converter enthalten $2^1/_2$—3 Tons Roheisen, haben 12 Düsen in zwei Kreisen arrangirt, 7 in der äusseren und 5 in der inneren Reihe, aber keine im Mittelpunkte. Jede dieser Düsen hat 7 oder 5 Löcher von $^5/_8$ Zoll Durchmesser, so dass den Umständen oder der Natur des zu verarbeitenden Roheisens entsprechend die Zahl der Löcher vermehrt oder vermindert werden kann; gewöhnlich sind indess 56 Löcher geöffnet. Die Converter werden durch Schrauben gedreht, die nach Belieben entweder durch Wasserkraft oder mit der Hand bewegt werden; dies ist auch der Fall mit den Krahnen behufs des Hebens schwerer Stücke. Das zum Bearbeiten der Stahlgüsse dienende Walzwerk und dasjenige zur Darstellung von Stäben etc. werden zusammen durch eine Turbine von 200 Pferdekräften betrieben, das erste hat 3 Walzen von 2,34 Fuss Durchmesser und 6,5 Fuss Länge, und die Stahlgüsse, welche 12—13 Zoll im Quadrat messen, werden mittels einer beweglichen Tafel gehoben. Um das Roheisen so hitzig als irgend möglich beim Abzapfen in den Converter zu schaffen, lässt der Director Westerman die Anwendung heisser Luft zu, und empfiehlt eine Vermengung der Holzkohlen bei den Hohofengichten mit reinen Cokes bis zu einer geringen Grenze. (Journ. of the Iron a. Steel Inst. 1874; B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 242.)

**Ueber die blaue Farbe der gebrauchten Zinkdestillirretorten,** von F. C. Degenhardt. Die auf den Lehigh-Zinkwerken zu Bethlehem gebrauchten Zinkdestillirgefässe aus belgischen Oefen zeigen nach kurzem Gebrauche eine blaue Farbe, deren Intensität mit der Höhe der Temperatur zunimmt. Eine englische Autorität schreibt diese Färbung einem Kohlengehalte zu, dieselbe rührt aber nach den folgenden analytischen Belegen von einem grösseren oder geringeren Gehalte an Zinkoxyd her.

Blaue und weisse Retorten ergaben nachstehende Zusammensetzung:

| | Blau | Weiss |
|---|---|---|
| Kieselsäure | 41,13 | 50,10 |
| Thonerde | 33,48 | 38,28 |
| Eisenoxyd | 2,84 | 3,42 |
| Zinkoxyd | 21,47 | 6,10 |
| Manganoxydul | 0,37 | 0,41 |
| Kalkerde | 0,92 | 1,13 |
| Magnesia | 0,47 | 0,73 |
| | 100,68 | 100,17 |

Fünf andere Proben, von denen a. die dunkelste und e. nahezu weiss, ergaben folgende Gehalte an Zinkoxyd:

| | a. | b. | c. | d. | e. |
|---|---|---|---|---|---|
| Zinkoxyd | 21,47 | 18,09 | 15,72 | 10,72 | 6,10 |

Ohne Zweifel wird die mehr oder weniger blaue Farbe danach einem variablen Zinkoxydgehalte verdankt. An Kieselsäure ist das Zinkoxyd in dem blauen Farbstoffe nicht gebunden, weil dieser unverändert zurückbleibt, wenn man die Kieselsäure mit Flusssäure entfernt. Wahrscheinlich hat sich das Zinkoxyd mit Thonerde verbunden, ähnlich wie im Gahnit. (Amerik. Chemist **5**. 355; Berg- und Hüttenm.-Ztg. **34**. 230.)

**Gentiana-Violet.** Seit einiger Zeit bringt die Firma Töpke und Leidloff unter dem Namen „Gentiana-Violet" ein neues Anilinviolet in den Handel, welches von der grossen Fabrik der

Actiengesellschaft für Anilinfabrication (Martius und Mendelssohn) in Berlin dargestellt wird und bedeutend billiger ist, als die anderen bisher gebräuchlichen Methylviolets. Versuche, welche damit angestellt wurden, haben Folgendes ergeben: Das Präparat wurde in dem 30fachen Gewichte 60° C. heissen Wassers aufgelöst, die Lösung schnell zum Kochen gebracht, ca. 5 Minuten lang im Kochen erhalten und dann durchgeseiht; es bleibt dabei nur ein äusserst geringer Rückstand. Beim Färben gab man pro 5 Kil. Wolle 200 Grm. Weinstein und die entsprechende Menge Farbstoff hinzu, liess aufkochen und schäumte ab. Die Flotte zeigte nur sehr wenig „Blume". Nachdem man mit der Waare eingegangen war und dreimal umgezogen hatte, war das Garn schon egal, ein Vorzug, welchen dieses Violet vor vielen anderen besitzt. Die damit erzielten Farben schmutzten nicht ab und waren ebenso brillant und feurig, als die mit den theureren Methylviolets erzeugten. Das Product kommt in drei Nüancen in den Handel: Blau — B, mittel — BR und roth — R. Das blaue kostet bei Abnahme grösserer Quantitäten 33 Mark, das rothe 27 Mark pro Kil. Wenn auch die Ausbeute aus diesem Producte um ein Geringes hinter der des Methylviolets zurückbleibt, so beträgt die Ersparniss doch immerhin noch ca. 15. p. c. (Pharm. C.-H. **16**. 157.)

**Grosse Masse gediegenen Kupfers.** Eine 6000 Pfd. schwere Kupfermasse mit 80 p. c. Metall wurde zu Isle Royal Lake Superior 17 Fuss unter der Oberfläche gefunden. (B.- u. H.-Ztg. **34**. 230.)

**Ueber Eggerts' colorimetrische Probe,** von Morrel. Statt der bestimmt gefärbten Normalflüssigkeit wendet man gefärbtes Glas an, welches, wenn nicht direct die richtige Färbung desselben erzielt werden kann, in Form von gewöhnlichem bräunlichgelben Glase, gefärbt durch Silberoxyd, zur Anwendung kommt, dessen Innenseite man mit Carminlösung so oft überstreicht, bis der gewünschte Farbeton hervortritt. (Amer. Chemist; B.- u. H.-Ztg. **34**. 230.)

## Technische Notizen.

**Verfälschung des Leinöles mit Leberthran.** Zur Erkennung dieser Verfälschung, welche in neuerer Zeit oft vorkommen soll, werden 10 Gwthle. des Oeles mit 3 Gwthln. käuflicher Salpetersäure in einem Glascylinder durch Umrühren mit einem Glasstäbchen gemischt und die Mischung hingestellt, bis die Oel- und Säureschicht sich von einander getrennt haben. Enthielt das Leinöl Leberthran, so nimmt die Oelschicht eine dunkelbraune bis schwärzliche Farbe an, und die Säure wird orangegelb bis gelbbraun, während reines Oel durch diese Behandlung Anfangs wassergrün, später schmutzig gelbgrün wird und die Säure eine mehr hellgelbe Farbe annimmt. (Pol. C.-Bl. **29**. 579.)

**Eisenfirniss, ein nach einem neuen Verfahren dargestellter Leinölfirniss für die zum Schutze des Eisens gegen Rost verwendeten Oelfarbanstriche,** von Ed. Wiederhold in Cassel. Nachdem Vf. die Umstände beleuchtet, welche ein festes Anhaften und infolge dessen einen dauerhaften Schutz der mit Firniss lackirten Gegenstände beeinträchtigen, theilt er mit, dass es ihm gelungen ist, einen Oelfirniss darzustellen, welcher die Trockenfähigkeit des zäh gekochten oder mit Siccativen versetzten Firnisses besitzt. Es kommt bei diesem Verfahren kein Zusatz von Harzen oder sonstigen der bisherigen Fabrication fremdartigen Stoffen in Anwendung, wodurch der nach demselben bereitete Firniss auch keine der specifischen Eigenschaften des Leinölfirnisses, die zugleich seine Vorzüge sind, einbüsst. Vf. hat die Fabrication des Firnisses selbst in die Hand genommen und glaubt auf Grund der bisher erzielten Resultate einen Versuch mit dem Präparate anrathen zu dürfen. (Ind.-Blätter **12**. 223.)

**Neue Verfälschung von Portwein,** von Shuttleworth. Vf. hat zahlreiche Portweinsorten untersucht und gefunden, dass den wohlfeileren derselben die Farbe durch eine Mischung von Magentaroth und Azalin ertheilt war. Da diese Farben nicht selten arsenhaltig sind, so erscheint eine derartige Verfälschung sehr bedenklich. Man entdeckt sie durch Schütteln des verdächtigen Weines mit dem gleichen Volumen Amylalkohol, der bei echtem Portweine ungefärbt bleibt, bei so gefälschtem aber nachher purpurroth erscheint. (The Pharmac. 1874. 213; Arch. Pharm. [3] **6**. 560.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Sept. 18

№ 33. **Chemisches** 18. August 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Theilung einer Säure zwischen mehreren Basen in Lösungen, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**A. Gawalovski,** *Spritzflasche für heisses Wasser.* Eine gewöhnliche Spritzflasche, deren Einblasrohr nach unten zu einem kurzen Schenkel umgebogen ist. Letzterer ist luftdicht in einen um den Hals der Flasche gelegten hohlen dickwandigen Kautschukring eingepasst, welcher an einer Stelle eine kleine Oeffnung hat. Schliesst man letztere und drückt den Ring zusammen, so wird die Luft comprimirt und die Flasche spritzt. Sobald man den Finger entfernt, hört das Spritzen auf. (Ztschr. anal. Chem. **14.** 170.)

**A. Gawalovski,** *Heber zum Aussüssen von Niederschlägen*, welche nicht quantitativ bestimmt werden sollen. Der Heber hat an seinem längeren Schenkel ein kleines eingesteckes Thermometerkügelchen, welches als Ventil dient. (Ztschr. anal. Chem. **14.** 171.)

**A. Gawalovski,** *Gefäss zum Auflösen kohlensaurer Salze in Säuren* bei quantitativen Analysen. Eine kleine Retorte mit abgeschnittenem und über der Lampe ausgebogenem Rande. (Ztschr. anal. Chem. **14.** 170.)

**D. O. Knublauch,** Ein *Wassergebläse.* In einen verschlossenen cylindrischen Blechkasten geht luftdicht durch den Deckel ein Rohr bis etwa zur halben Höhe des Kastens und ist innen kegelförmig verengt. Durch dieses Rohr strömt das Wasser aus der Leitung ein. Es ist mit einem cylindrischen Mantel umgeben, welcher durch ein Rohr, das die Wand des Kastens durchsetzt, mit der äusseren Luft in Verbindung steht. Beim Einströmen des Wassers wird durch den contrahirten Strahl Luft aspirirt, strömt in den Kasten durch die genannte Oeffnung ein, sammelt sich darin an, wird in dem oberen Theile des Kastens zusammengepresst und kann durch eine dort befindliche Röhre abgeleitet werden. Für den Wasserabfluss ist eine Röhre angebracht, welche etwas oberhalb des Kastenbodens innen endigt. Die Dimensionen des Apparates sind: Höhe 120 Mmtr., Durchmesser 70 Mmtr. Er wird in der vom Vf. angegebenen Weise von WARMBRUNN und QUILITZ in Berlin angefertigt. (Ztschr. anal. Chem. **14.** 168.)

**H. Hammerl,** Ueber die *Siedepunkte der Chlorcalciumlösungen bei verschiedener Concentration.* Vf. hat diese Siedepunkte von Neuem bestimmt und dafür eine Interpolationsgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die Resultate differiren nicht unbeträchtlich von den älteren Legrand'schen Bestimmungen. (Wien. Anz. 1875. 126.)

### 3. Anorganische Chemie.

**Lorin,** Ueber eine neue Methode zur *Darstellung sehr conc. Ameisensäure* aus entwässerter Oxalsäure und einem mehratomigen Alkohol. Vf. hat schon früher gezeigt, dass man eine 50 proc. Ameisensäure auf continuirliche und regelmässige Weise aus Oxalsäure und einem mehratomigen Alkohol erhalten kann, und es ist ihm gelungen, diese Säure bis auf 75 p. c. und bis zum Maximum ihrer Concentration durch Einwirkung von entwässerter Oxalsäure auf bereits conc. Ameisensäure zu bringen. Die Einwirkung der Oxalsäure auf die mehratomigen Alkohole hat eine gewisse Analogie mit der der Schwefelsäure auf die

einatomigen; aber es besteht zwischen beiden Reactionen der Unterschied, dass die Schwefelsäure dabei der passive, in gewissem Sinne permanente Körper ist, während der einatomige Alkohol zersetzt wird; wogegen im anderen Falle der mehratomige Alkohol den permanenten Körper bildet, während die Oxalsäure die flüchtigen Reactionsproducte liefert. Mit Schwefelsäure kann man unbegrenzte Mengen Aether und mit einem polyatomigen Alkohol unbegrenzte Mengen Ameisensäure bilden. Endlich existirt noch eine andere charakteristische Differenz, welche darin besteht, dass, während alle einatomigen Alkohole durch die Schwefelsäure ätherificirt werden können, die Oxalsäure allein sich in dem angedeuteten Sinne verhält. Da sich zeigte, dass man auf dem Wege der Destillation nicht höher als bis auf 77,5 p. c. kommen konnte, so versuchte Vf, ob nicht vielleicht durch Einwirkung von entwässerter Oxalsäure auf einen mehratomigen Alkohol eine concentrirtere Säure gewonnen werden könnte. In eine tubulirte geräumige Retorte brachte man farbloses Glycerin und gepulverte entwässerte Oxalsäure und erhitzte darauf im Wasserbade. Die Zersetzung trat bei gewöhnlicher Oxalsäure gegen 80° ein, aber sie beschleunigte sich bald und bei 87° war die ganze Flüssigkeit mit einem blasigen Schaume von $^1/_2$ Centimtr. Dicke bedeckt. Sobald die Zersetzung an Lebhaftigkeit abnimmt, fügt man neue Oxalsäure hinzu u. s. f., ohne dass man zuvor die gebildete Ameisensäure auszutreiben hat; es ist im Gegentheile besser, nur im Wasserbade zu erhitzen oder wenigstens die Temperatur nicht viel über 100° steigen zu lassen. Durch Destillation lässt sich dann eine vollkommen farblose, von Allylproducten freie Oxalsäure von 94 p. c. erhalten. Dieses Resultat macht eine nachfolgende Entwässerung durch Oxalsäure unnöthig. Man kann ferner eine sehr conc. Ameisensäure aus entwässerter Oxalsäure und anderen polyatomigen Alkoholen, z. B. aus Mannit, Erythrit, Glykol etc. gewinnen. Die Einwirkung der Säure auf Glykol erfolgt mit beträchtlicher Wärmeentwickelung. (C. r. **80**. 1328.)

**Rommier**, Ueber die *Dissociation des Kaliumsulphocarbonates* bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Wenn man eine Lösung von Kaliumsulphocarbonat mit Chlorammonium mischt, so zersetzt es sich zum Theil unter Bildung von Schwefelkohlenstoff. Die Menge des letzteren beträgt 20 p. c. der theoretischen. (C. r. **80**. 1386.)

## 4. Organische Chemie.

**H. Jahn**, Ueber einige *Derivate des secundären Octylalkoholes*. Der Alkohol wurde aus Ricinusöl durch Verseifen mit Alkali dargestellt, durch Jod und Phosphor in das Jodid und dieses durch Digeriren mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak in das Amin umgewandelt. Hierbei bildet sich noch eine unlösliche Schicht, welche zum grössten Theile aus *Octylen* bestand. Das Amin wurde nach HOFMANN's Methode in das *Octylsenföl*, $C_8H_{17}-N=CS$ umgewandelt: Farblose durchsichtige Flüssigkeit, Siedep. 231°, giebt mit Ammoniak längere Zeit in Berührung *Octylthiosinnamin*, $C_{18}H_{17}NH-CS-NH_2$: in Alkohol und Aether löslich, in Wasser fast unlöslich, in farblosen Blättern krystallisirend. Schmelzp. 112,5°. Mit Anilin erstarrt das Senföl und giebt verfilzte Nadeln von *Octylphenylsulphoharnstoff*, $C_8H_{17}NH-CS-NHC_6H_5$. Um die Senfölconstitution des obigen Körpers in's Klare zu stellen, wurde derselbe mit Schwefelsäure behandelt, wobei reines Monoctylamin entstand. Letzteres giebt ein schön krystallisirendes Chloroplatinat. Endlich wurde zum Vergleiche mit dem Senföle der isomere Sulphocyansäureäther dargestellt, indem man eine alkoholische Lösung von Rhodankalium mit Octyljodid digerirte. Die so erhaltene, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit siedet bei 142°. Der Geruch erinnerte an den des Coniins. (Ber. Chem. Ges. **8**. 803.)

**Ch. Friedel**, Ueber die *Rückstände von der Chloralbereitung*. In denselben hat Vf. *fünffach gechlortes Acetol*, $CCl_3-CH\begin{cases}CO_2H_3Cl_2\\CO_2H_5\end{cases}$, aufgefunden. Dasselbe bildet eine farblose, bei 186—189° siedende Flüssigkeit, welche durch Kalilauge nicht verändert wird; erhitzt man es aber mit festem Kali, so verliert es 1 Mol. Salzsäure und liefert das Aethylenderivat, $CCl_2=C\begin{cases}CO_2H_3Cl_2\\CO_2H_5\end{cases}$, eine farblose, bei 153—159° siedende Flüssigkeit. Schwefelsäure verwandelt das fünffach-gechlorte Acetal in Chloral und andere nicht untersuchte Producte. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23**. 433; Ber. Chem. Ges. **8**. 642.)

**A. Henninger**, Ueber *krystallisirtes Glycerin*. Das Glycerin wurde durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt und dann durch Hineinbringen einer Spur festen Glycerins zur Krystallisation gebracht. Das Festwerden des in Eiswasser abgekühlten Glycerins vollzieht sich mit grosser Langsamkeit, und es sind Stunden erforderlich, um nur einige hundert Gramm zum vollständigen Erstarren zu bringen. Kühlt man unter 0° ab, so scheint sich die Krystallisation noch mehr zu verlangsamen, was seinen Grund darin hat, dass das Glycerin zu dickflüssig wird; bei —20° fliesst das reine Glycerin kaum mehr. Der Siedep. bei 20 Mmtr. Druck liegt bei 179° und der Erstarrungspunkt bei +17°. Die Krystallform wird in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen V. v. LANG's (C.-Bl. 1874, 740) rhombisch gefunden; die kleineren Krystalle, welche ausserordentlich schön ausgebildet sind und sc

lange sie noch in der Mutterlauge sich befinden, einen grossen Glanz und vollkommene Durchsichtigkeit besitzen, sind alle hemiedrisch; es sind Combinationen des Prismas $\infty P$ und des Tetraëders $\frac{P}{2}$. (Ber. Chem. Ges. 8. 643.)

**J. Ponomareff,** Ueber das *Thiammelin*, ein Derivat des Persulphocyans. Vor Kurzem (C.-Bl. 1874. 507) hat Vf. gezeigt, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf Persulphocyan bei 150° ein Sulphocyanür des Melamins entsteht. Man kann die Bildung dieses Körpers als das letzte Reactionsproduct des Ammoniaks betrachten, und es war von Interesse, den Vorgang unter anderen Bedingungen zu studiren. Um die intermediären schwefelhaltigen Körper zwischen dem Persulphocyan und dem Thiammelin zu erhalten, wurden sie mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, Ammelin und Melanursäure, verglichen. Es fand sich, dass Ammoniak auf Persulphocyan leicht schon bei 100° einwirkt, wenn man beide in einer geschlossenen Röhre 2—3 Stunden lang erwärmt. Hierbei entstehen zwei Verbindungen, von denen die eine Thiammelin und die andere Thiomelanursäure (Jamieson) ist. Um das Thiammelin zu isoliren, verdünnt man die ammoniakalische Lösung mit viel Wasser, erhitzt bis zur Verjagung des Schwefelammoniums u. trennt den dabei abgeschiedenen Schwefel durch Filtration. Beim Abkühlen der Lösung setzt sich ein krystallinisches grauliches Pulver ab, welches nur aus Thiammelin besteht; man wäscht es mit kaltem Wasser, um es von Schwefelcyanammonium zu reinigen. Die Mutterlaugen enthalten denselben Körper, gemischt mit Thiomelanursäure. Durch Auflösen in verdünnter Kalilauge in der Kälte, Filtriren u. Fällen mit Essigsäure wird es völlig gereinigt. Der Niederschlag erscheint dann in Form eines weissen Krystallpulvers, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 145 Thln. siedenden Wassers; die Löslichkeit steigt in Gegenwart von Schwefelcyanammonium. Aus der wässerigen Lösung scheidet es sich in Form kleiner Körner ab. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether. Die Analyse ergab die Formel $C_3N_5H_5S$. Der Körper ist demnach als Ammelin, $C_3N_5H_5O$, zu betrachten, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Er entsteht auf Kosten des Persulphocyans, $C_3N_3S_2H$, in dem zwei Schwefelatome durch zwei Ammoniakreste $NH_2$ vertreten sind. Das Thiammelin löst sich leicht in mineralischen Säuren und in Alkalien, aber es giebt weder mit ersteren noch mit alkalischen oder erdalkalischen Basen bestimmte Salze. Mit den Salzen der schweren Metalle giebt es amorphe unlösliche Niederschläge. Mit salpetersaurem Silber bei Gegenwart von Ammoniak behandelt, entstehen zwei Verbindungen: $C_3N_5H_4AgS$ und $C_3N_5H_3Ag_2S$. Beide sind amorphe, weisse, unlösliche Pulver; sie schwärzen sich im Lichte nicht und können auf 100° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. In einer Röhre erhitzt zersetzt sich das Thiammelin; es entwickelt sich Ammoniak und Schwefelammonium, und ein graulichgelbes, in Wasser unlösliches, in Kali unter Ammoniakentwickelung lösliches Pulver bleibt zurück. Wenn man das Thiammelin mit Kali schmilzt, so bläht es sich auf, entwickelt Ammoniak u. giebt eine rothe Lösung, welche beim Erkalten zu weissen Krystallen erstarrt. Diese sind in siedendem Alkohol löslich und spalten sich in ein Gemenge von cyansaurem Kali und Schwefelcyankalium. Mit Chlorwasserstoffsäure in geschlossenen Röhren erhitzt zersetzt sich das Thiammelin in Schwefelwasserstoff, Chlorammonium und Cyanursäure. Salpetersäure wirkt auf das Thiammelin bei gewöhnlicher Temperatur ein: Die Masse erhitzt sich, bläht sich auf, giebt salpetrige Dämpfe und bildet nach dem Abdampfen zur Trockne ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich in mit Salpetersäure angesäuertem heissen Wasser löst und beim Abkühlen in prismatischen Krystallen abscheidet. Der Analyse zufolge ist diese Verbindung $C_3N_5H_5O,HNO_3$. Mit conc. Kalilauge längere Zeit gekocht, spaltet sich das Thiammelin: die Lösung entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff und scheidet ein weisses, voluminöses, in Wasser unlösliches, aber in überschüssigen Säuren lösliches Pulver ab. Dasselbe giebt mit verdünnter Salpetersäure prismatische Krystalle von der Zusammensetzung des salpetersauren Ammelins. Wenn man das Thiammelin mit Ammoniak in einer Röhre auf 200° erhitzt und danach die Lösung kocht, so entweicht Schwefelammonium und freies Ammoniak, und beim Abkühlen setzen sich glänzende Krystalle in Form von rhombischen Oktaëdern ab, welche löslich in Wasser sind und alle Eigenschaften des Melanins, $C_3N_6H_3$, besitzen. (C. r. **80.** 1384.)

**J. P. Claësson,** Ueber die *Phenyl-* und *Aethylsulphacetsäure*. Ausführliche Beschreibung derselben und ihrer Salze. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23.** 441; C.-Bl. 1875. 275.)

**F. Beilstein,** Ueber *Dichlorbenzoësäure*. (Ber. Chem. Ges. **8.** 813.)

**F. Beilstein,** Notiz über *Chlorsalicylsäure*. (Ber. Chem. Ges. **8.** 816.)

**V. Meyer** und **W. Michler,** Ueber *Dicarbonsäuren aus Benzoldisulphosäure*. Nach Barth und Senhofer entsteht aus Benzoldisulphosäure durch Cyankaliumreaction nicht, wie Garrick angegeben, Terephtalsäure, sondern Isophtalsäure. Dem widersprach Fittig bestimmt, indem seine Versuche ihm ergaben, dass nur reine Terephtalsäure und keine nachweisbare Spur von Isophtalsäure sich bildet (C.-Bl. 1874. 805). Als die Vff. grössere Mengen Benzoldisulphosäure in das Nitril umgewandelt hatten, erhielten sie daraus eine Säure, die, genau nach der von Fittig für die Trennung von Isophtalsäure und Terephtal-

säure angegebenen Methode behandelt, neben einer geringen Menge Terephtalsäure eine beträchtliche Menge von Isophtalsäure lieferte. Daraus folgt, dass aus Benzoldisulphosäure beide Säuren entstehen können, nur kennt man die Bedingungen für die Bildung der einen oder anderen noch nicht. Die Vff. sprechen die Vermuthung aus, dass wohl aus der Benzoldisulphosäure je nach der Zeitdauer oder Intensität der Erhitzung mit Schwefelsäure sich zwei verschiedene Disulphosäuren bilden können. Wenn nun Fittig und Garrick die Para-, Barth und Senhofer dagegen die Meta-Säure und die Vff. endlich ein Gemisch beider Benzoldisulphosäuren erhalten haben, so würde die Verschiedenheit der Resultate verständlich. (Ber. Chem. Ges. 8. 672.)

**L. Barth und C. Senhofer**, Vorläufige Mittheilung über *Benzoldisulphosäure*. Die Vff. bestätigen die obige von Meyer und Michler ausgesprochene Vermuthung, da sie gefunden haben, dass sich in der That je nach Temperatur und Dauer der Einwirkung von Vitriolöl auf Benzolmonosulphosäure zwei verschiedene Disulphoverbindungen bilden: bei kürzerer Dauer und niedrigerer Temperatur vornehmlich die Metaverbindung, bei längerer Dauer und höherer Temperatur vornehmlich die Paraverbindung. Doch scheint es nicht möglich, die eine oder die andere Säure vollkommen frei von ihren Isomeren zu erhalten. Eine ausführliche Beschreibung der bis jetzt noch nicht gekannten Benzolmetadisulphosäure und ihrer Verbindungen werden die Vff. bald veröffentlichen. (Ber. Chem. Ges. 8. 754.)

**R. Fittig**, Bemerkung zu der obigen Mittheilung von Meyer und Michler: „Ueber *Dicarbonsäuren aus Benzoldisulphosäure*." (Ber. Chem. Ges. 8. 755.)

**W. Egli**, Ueber eine zweckmässige *Darstellung von Benzoldisulphosäure*. Die gewöhnliche Darstellung der Benzoldisulphosäure, Ueberführen des Benzols in die Monosulphosäure ist und Behandeln dieser mit rauchender Schwefelsäure ein ziemlich umständliches und langwieriges Verfahren. Es wurde daher auf Veranlassung von E. Kopp versucht, ob sich nicht vielleicht Benzoldisulphosäure erhalten liesse durch Einleiten von Benzoldämpfen in heisse Schwefelsäure von gewöhnlicher Concentration. Der Versuch hat dies bejaht. Leitet man Benzoldämpfe in auf 240° erhitzte Schwefelsäure, die sich in einer Retorte mit absteigendem Kühler befindet, so tritt ziemlich lebhafte Reaction ein, die Retorte füllt sich mit einem weissen Dampfe und ein grosser Theil des Benzols destillirt unverändert ab; das Destillat riecht nach $SO_2$, in Folge theilweiser Verkohlung des Benzols; es wurde dasselbe immer wieder, sobald sich eine erhebliche Quantität davon angesammelt hatte, in das Dampfentwickelungsgefäss zurückgegeben. Die Operation geht auf diese Weise regelmässig von Statten, man hat sich jedoch zu hüten, mit der Temperatur über 250° zu steigen; denn als bei einer Partie versucht wurde, ob sich nicht durch weitere Temperaturerhöhung eine bessere Absorption des Benzols erreichen liesse, trat bei 253° Aufschäumen und Verkohlung der Masse ein. Die erhaltene Säure wurde in das Kalksalz verwandelt und dasselbe analysirt: gef. 13, 78 Ca, ber. für $C_6H_4SO_3$. Ca 14,49. Als Benzoldisulphosäure, auf welche der Kalkgehalt hinweist, wurde die Substanz ferner charakterisirt durch Ueberführen in Resorcin, durch Darstellung des Cyanürs $C_6H_4(CN)_2$ und mittels Verseifen des letzteren, der zugehörigen Benzoldicarbonsäure $C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$. Das Resorcin wurde nachgewiesen durch die Reaction mit $Fe_2Cl_6$, mit Chlorkalk und die ebenso charakteristische wie ungemein empfindliche Bayer'sche Fluoresceïnreaction. Das Cyanür $C_6H_4\begin{cases}CN\\CN\end{cases}$, bereitet durch Destillation resp. Sublimation des Kalksalzes mit Ferrocyankalium, zeigte bei der Schmelzpunktsbestimmung die von Barth für sein Cyanür, aus nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellter Benzoldisulphosäure angegebene Eigenschaft, zum grössten Theil oben im Haarröhrchen zu sublimiren; nur bei Anwendung von ziemlich viel Substanz kann eine Schmelzung erhalten werden. Dieselbe begann bei 205° und war vollendet bei 216°; schon dies wies darauf hin, dass kein einheitlicher Körper vorlag, bestätigt wurde es durch Ueberführung in Benzoldicarbonsäuren; durch Verseifen des Cyanürs wurde nämlich ein Gemenge von Terephtalsäure und Isophtalsäure erhalten, in welchem erstere jedoch bedeutend vorwog. Die Isophtalsäure wurde erkannt an ihrer Löslichkeit in Aether und heissem Wasser, ihrer Krystallform und ihrer Schmelzbarkeit in hoher Temperatur; die Terephtalsäure an ihrer Unlöslichkeit in Aether, Alkohol und Wasser, ihrem amorphen Zustande und ihrer Sublimation in hoher Temperatur ohne eine Spur vorhergehender Schmelzung. Evident war also auch hier wie bei den Versuchen V. Meyer's und Michler's (s. o.) ein Gemenge der beiden Säuren entstanden, jedoch mit dem Unterschiede, dass, während jene viel Iso- mit wenig Terephtalsäure erhalten hatten, hier umgekehrt viel Tere- mit wenig Isophtalsäure vorlag. (Ber. Chem. Ges. 8. 817.)

**A. Ladenburg**, *Derivate von Diaminen*. Die Dehydracet- oder Aethenylverbindungen sind bisher entweder aus den Nitroderivaten der Acetamine durch Reduction oder aus den letzteren durch Behandlung mit Chlorphosphor gewonnen worden. Vf. hat gefunden, dass sie mit Leichtigkeit aus den Diaminen dargestellt werden können, wenn man diese einige

Zeit mit Eisessig kocht und dann abdestillirt, also die Methode befolgt, welche bei den Monaminen zu deren Acetderivaten führt. Man hat:

$$X.NH_2 + C_2H_4O_2 = X.NH.C_2H_3O + H_2O$$
$$Y.(NH_2)_2 + C_2H_4O_2 = Y.N_2H.C_2H_3 + 2H_2O.$$

Aus dem bei 99° schmelzenden Orthophenylendiamin hat er auf diese Weise das *Aethenylphenylendiamin*, $C_6H_4.N_2H.C_2H_3$, gewonnen, das bei hoher Temperatur unzersetzt destillirt und dessen Schmelzpunkt 175° ist. Das Paraorthotoluylendiamin (nach jetzt gebräuchlicher Nomenclatur Parametatoluylendiamin) vom Schmelzpunkt 89° liefert ebenso behandelt das *Aethenyltoluylendiamin*, welches Hobrecker schon vor einigen Jahren aus dem Nitroacettoluid gewonnen hat (C.-Bl. 1872, 803); Schmelzpunkt 196—198°, nach Hobrecker 203°. Von beiden Verbindungen hat Vf. einige Derivate dargestellt. (Ber. Chem. Ges. 8. 807).

**H. Hübner**, Zur Geschichte der *isomeren Benzolverbindungen*. Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung. (Ber. Chem. Ges. 8. 807.)

**C. Forst** und **Th. Zincke**, Untersuchungen über *Körper der Hydrobenzoinreihe*. 2. Mittheilung: Ueber die *Alkohole* $C_{14}H_{12}(OH)_2$. In der ersten Mittheilung (C.-Bl. 1875. 68) haben die Vff. aus ihren Untersuchungen den Schluss gezogen, das zur Zeit nur zwei derartige Verbindungen, Hydro- und Isohydrobenzoin bekannt sind. Als Fortsetzung haben sie jetzt die Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzil und die von oxals. Silber auf Stilbenbromid untersucht. Bei der ersten Reaction wurde nur Hydrobenzoin, kein Isohydrobenzoin erhalten; bei der zweiten wurden ebenfalls reichliche Mengen von Hydrobenzoin und nur daneben Stilben erhalten. Hieran knüpfen die Vff. Erwägungen über die Natur des Stilbens und erörtern die Frage, ob das Stilbenbromid ein einheitlicher Körper sei oder nicht und theilen weitere Versuche mit über das Verhalten von Hydro- und Isohydrobenzoin bei der Oxydation sowie über die Structurformeln derselben mit. (Ber. Chem. Ges. 8. 797.)

**H. Hlasiwetz** und **J. Habermann**, Ueber das *Arbutin*. (Ann. Chem. 177. 334; C.-Bl. 1875, 276.)

**J. Oser**, Ueber die *Gerbsäuren der Eiche*. Vf. weist nach, dass die grünen Blätter der Eiche eine sehr beträchtliche Menge von Eichenrindengerbsäure enthalten, so dass sie ein gutes Gerbmaterial abgeben würden. Ausser der Eichenrindengerbsäure wurde in den Blättern noch Ellagsäure gefunden. In den grünen auf den Blättern aufsitzenden Galläpfeln finden sich neben nur mehr geringen Quantitäten von Eichenrindengerbsäure hauptsächlich Tannin und Ellagsäure. Der Gerbsäuregehalt der Eichenzweige bleibt vom Monat März bis Ende October sehr constant und steht weit hinter jenem der Eichenspiegelrinde zurück. Die, nach einer im Laboratorium von Hlasiwetz durchgeführten Untersuchung der Eichenrinde, von A. Grabowski erhaltenen Resultate, wonach die Eichenrindengerbsäure nur Spuren von Tannin enthält und ein Glykosid ist, fand der Vf., der für diese Gerbsäure die Formel $C_{20}H_{20}O_{11}$ vorschlägt, bestätigt und wurde beim Kochen derselben mit verdünnter Schwefelsäure ein gährungsfähiger Zucker erhalten. — Für die Darstellung von Alkalisalzen der Gerbsäuren empfiehlt der Vf. die Fällung von alkoholischen Lösungen der Cinchoninverbindungen durch alkoholische Lösungen von essigsaurem Kali oder essigsaurem Baryt und wurde auf diese Weise aus Tannin ein der Formel $C_{14}H_5KO_9$ entsprechendes Kalisalz erhalten. Schliesslich wird nachgewiesen, dass die nach Löwenthal's Methode erhaltenen Angaben über den Gerbstoffgehalt der Eichenrinden zwei Fehler enthalten. Der eine besteht darin, dass die Sauerstoffmengen, welche gleiche Quantitäten von Eichenrindengerbsäure und Tannin bei Anwendung dieser Methode verbrauchen, nicht, wie immer angenommen wird, gleich sind, sondern sich wie 1 : 1,5 verhalten, so dass hiernach der Gerbstoffgehalt zu niedrig gefunden wird. Der andere Fehler beruht darauf, dass in den wässerigen Extracten der Eichenrinde neben der Rindengerbsäure auch noch beträchtliche Mengen anderer Substanzen enthalten sind, welche durch übermangansaures Kali oxydirt werden, so dass nach dieser Richtung der Gerbsäuregehalt wieder zu gross gefunden wird. (Wien. Anz. 1875. 139.)

**J. Löwe**, Ueber *Morin*, *Maclurin* und *Moringerbsäure*. (Ztschr. annal. Chem. 14. 117).

**Schützenberger**, Ueber die Einwirkung von *Baryt auf Eiweiss*. Neben der Glutaminsäure hat Vf. noch eine andere Säure $C_5N_2NO_3$, die *Glutiminsäure*, isolirt. Letztere unterscheidet sich von ersterer durch einen Mindergehalt von 1 Mol. Wasser. Sie krystallisirt in sehr schönen, glänzenden, in Wasser löslichen Prismen, die bei 180° schmelzen. Sie ist einbasisch. (Ber. Chem. Ges. 8. 643.)

**E. Reichardt** und **Kayser**, *Pararabin*, ein *neues Kohlehydrat*. Runkelrüben wurden zerrieben, der Saft abgepresst, der Pressrückstand mit Wasser ausgelaugt, mit Alkohol behandelt, um alles Lösliche zu entfernen, bis man in der ablaufenden Flüssigkeit keine Spur von Zucker mehr auffinden konnte. Dann wurde das rückständige Pflanzengewebe mehrere Stunden lang mit 1proc. Salzsäure digerirt, darauf bis zum Kochen erhitzt und die Flüssigkeit abgepresst. Durch Zusatz von Alkohol erhielt man einen gallertartigen bis

flockigen Niederschlag, welcher mit Alkohol gewaschen nach dem Trocknen ein zerreibliches mit Wasser aufquellendes Pulver gab; Alkalien und Alkohol fällen die Substanz aus dieser Gallerte wieder aus. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche auch Scheibler für die Arabinsäure (C.-Bl. 1873. 552) erhalten hatte. Die Verbindung, Pararabin genannt, hat überhaupt grosse Aehnlichkeit mit der Arabinsäure, geht aber mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt nicht wie diese in Zucker (Arabinose) über. Vf. stellt die Eigenschaften beider vergleichend zusammen. (Ber. Chem. Ges. 8. 807.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**J. Clermont,** Ueber das Vorkommen von *Wasserstoffsuperoxyd in Pflanzensäften.* Verschiedene frische Pflanzensubstanzen wurden in Wasser ausgequetscht und die Lösung darauf mit dem Schönbein'schen Reagens geprüft. Es ergaben sich hierbei immer positive Resultate. (C. r. 80. 1591.)

**E. Donath,** Ueber den *invertirenden Bestandtheil der Hefe.* Hefe wird mit absolutem Alkohol fast erschöpft, abgepresst, bei gelinder Temperatur abgetrocknet, mit Wasser zerrieben, damit ausgelaugt, die Lauge filtrirt, bis sie frei von Hefezellen sind, und mit Aether ausgeschüttelt. Hierbei erhielt man in der Aetherschicht eine froschlaichartige Masse, welche durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser gewaschen und dann in absoluten Alkohol getropft wird, wobei sich weisse Flocken abscheiden, die mit absolutem Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet werden. Das so erhaltene pulverige Präparat ist weiss und quillt mit Wasser in hohem Grade auf. Ein sehr geringes Quantum genügt, um in einer Lösung von Rohrzucker schon bei gewöhnlicher Temperatur nach 10—15 Minuten die Inversion desselben zu bewerkstelligen. Gekochte Stärke wird dadurch nicht verändert, ebensowenig Dextrin. Vf. schlägt für dieses Ferment den Namen *Invertin* vor und wird die Untersuchungen über dasselbe fortsetzen. (Ber. Chem. Ges. 8. 795.)

**P. Plosz,** Ueber *Peptone* und Ernährung mit denselben. Vf. hat Fütterungsversuche mit Peptonen angestellt, um zu prüfen, ob diese ein Bildungsmaterial für Zellen darstellen, also im Thierkörper sich wieder in Eiweiss zurückverwandeln. Er bereitete eine künstliche Nährflüssigkeit aus 5,0 Pepton, 5,0 Traubenzucker, 3,0 Fett (eiweissfreie Butter) und 1,2—1,5 Salzen auf 100 C.-C. und fütterte damit einen 10 Wochen alten Hund von 1335 Gr. Anfangsgewicht. Von dieser später noch etwas concentrirteren Lösung bekam der Hund täglich 360—450 C.-C. in einzelnen Portionen mit der Schlundsonde 18 Tage lang. Die Menge der Nährflüssigkeit entsprach im Stickstoffgehalte ungefähr der sonst spontan aufgenommenen Milch. Das Körpergewicht des Hundes stieg in dieser Zeit auf 1836 Gr., also um 500 Grm. Die neugebildeten Gewebe können nur aus dem verabreichten Pepton hervorgegangen sein und es ist damit der Nachweis geführt, dass sich die Peptone in der That in Eiweiss zurückverwandeln. (Pflüger's Arch. 9. 325; Med. C.-Bl. 13. 476.)

**W. Ebstein** und **J. Müller,** Ueber den *Einfluss der Säuren und Alkalien auf das Leberferment.* Die Vff. fanden, dass Salze (schwefels. Natron, Chlornatrium) die Umsetzung des Leberglykogens in Zucker weder beeinträchtigen noch verlangsamen, Alkalien diese Umsetzung verlangsamen, Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Milchsäure) aber, selbst in bedeutender Verdünnung, dieselbe völlig hemmen, doch das Ferment nicht tödten. In folgender Weise gelang es, das Ferment zu extrahiren. Frische Leber wurde fein zerkleinert, schwach carbolisirt und bei 30° getrocknet, die trockne Masse zerrieben, mit Glycerin 3 Tage stehen gelassen, dann filtrirt, das Filtrat mit Alkohol gefällt und der Niederschlag mit Glycerin wieder aufgenommen. So erhielt man eine opalisirende Ferment-Glycerinlösung, welche meist innerhalb 24 Stunden Glykogen in wässeriger Lösung umsetzte. Das so isolirte Ferment verhält sich gegen Salze, Alkalien und Säuren ebenso wie oben angegeben. Da hiernach der hemmende Einfluss sehr geringer Mengen der genannten Säuren auf die Zuckerbildung festgestellt war, so lag die Vermuthung nahe, dass auch die Kohlensäure die Umwandlung des Glykogens in Zucker hindere. Würde diese Vermuthung richtig sein, so liesse sich daraus bei dem überaus reichen Gehalte der Leber an venösem Blute die schnelle Umsetzung des Glykogens nach dem Tode auf's einfachste erklären. Ferner würden sich daraus auch für gewisse Fragen in der Pathologie der Zuckerharnruhr gewisse Anhaltspunkte ergeben. Zu diesem Zwecke angestellte Versuche zeigten zwar, dass bei Abschluss der atmosphärischen Luft durch Kohlensäure die Umsetzung des Glykogens in einigen Fällen gehemmt wurde, doch war dieses Resultat kein constantes. (Ber. Chem. Ges. 8. 679.)

**J. Piccard,** Ueber das Verhalten der *Salicylsäure im Organismus.* Vf. hat die Gelegenheit benutzt, welche ihm die massenhafte Anwendung der Salicylsäure bei Fieberkranken im Basler Spitale bot, um die Angaben von Bertagnini (C.-Bl. 1856. 322) über die Umwandlung dieses Stoffes im Organismus in ein Glykokollderivat: die Salicylursäure $HO.C_6H_4.CO.NH.CH_2.COOH$, durch Beck prüfen zu lassen. Jene Angaben wurden vollkommen bestätigt und beide Säuren, wie sie aus dem Harne gewonnen, in Form von reinen Präparaten dargestellt. (Ber. Chem. Ges. 8. 817.)

**Th. Zöller u. E. A. Grete,** Ueber *xanthogensaures Kalium als Mittel gegen Phylloxera.* Nach Dumas beruht die Wirkung des Kaliumsulphocarbonates zu gedachtem Zwecke darauf, dass das Salz im Boden Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff entwickelt. Dies ist leicht erklärlich, weil wegen der leichten Verbreitbarkeit dieses so löslichen Salzes um alle Bodentheilchen eine Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff gelagert wird. Dem gleichzeitig auftretenden Schwefelwasserstoffe misst Dumas keine schädliche Wirkung für die Weinstöcke bei, obgleich zahlreiche Versuche ergaben, dass dieses Gas häufig genug geradezu tödtlich auf die Pflanzenwurzeln wirkt. Wahrscheinlich liegt der Grund, weshalb Dumas eine schädliche Wirkung nicht beobachtete, darin, dass der Sauerstoff des Bodens den Schwefelwasserstoff ziemlich rasch zerstört. Versuche, welche die Vff. unternommen haben, bestätigen nun dieses Verhalten des Kaliumsulphocarbonates, allein sie führen auch zur Kenntniss einer anderen Verbindung, welche gleichfalls den phylloxeratödtenden Schwefelkohlenstoff ohne den für die Pflanze giftigen Schwefelwasserstoff entwickelt: dies ist das xanthogensaure Kalium. Kommt dieses Salz in wässeriger Lösung mit dem Boden in Berührung, so tritt nach einiger Zeit reiner Schwefelkohlenstoff auf. Rascher noch geschieht dies, wenn das Salz, mit Boden gemischt und dann Superphosphat zugefügt wird. (Ber. Chem. Ges. **8.** 802.)

**Caseneuve und Latour,** Ueber das *Mahagonihols.* Dasselbe enthält eine Substanz, die mit dem Katechin des Katechu vollkommen identisch ist. Man kann dieselbe aus dem Mahagoniholze nach dem bekannten Verfahren gewinnen. Die Analyse ergab die Formel $C_{30}H_{28}O_9$. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24.** 2.)

**H. v. Boeck und J. Bauer,** Ueber den *Einfluss einiger Arzneimittel auf den Gasaustausch bei Thieren.* (Ztschr. für Biol. **10.** 336; Med. C.-Bl. **13.** 490.)

**O. Funke und A. Deahna,** Ueber die Wirkung des *Ammoniaks im thierischen Organismus.* (Pflüger's Arch. **9.** 416.)

**P. Rokitansky,** Ueber den *Einfluss des Chloralhydrates auf die Reizbarkeit des Nervensystemes.* (Med. C.-Bl. **13.** 485.)

**J. Jobst,** Ueber *Conchinin* und dessen therapeutische Wirkung. (N. Rep. Pharm. **24.** 257.)

**R. Buchheim,** Ueber die *Wirkung des Leberthrans.* (N. Rep. Pharm. **24.** 272.)

**Merkel,** *Herba Jaborandi,* das neue Diaphoreticum. (N. Rep. Pharm. **24.** 306.)

**Fordos,** Ueber die Einwirkung von *Nahrungsmitteln und Medicamenten auf bleihaltiges Zinn.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23.** 535.)

## 7. Analytische Chemie.

**P. C Plugge,** Zum Nachweis und zur *Bestimmung der salpetrigen Säure in natürlichen Gewässern* und anderen sehr verdünnten Lösungen derselben. 1. *Eine Reaction auf salpetrige Säure.* Vor einiger Zeit (C.-Bl. 1872. 566) hat Vf. eine neue Reaction auf Carbolsäure bekannt gemacht, welche darin besteht, dass man zu einer sehr verdünnten Lösung dieses Körpers salpetrige Säure enthaltendes salpeters. Quecksilberoxydul setzt, wodurch (nur infolge des Gehaltes an salpetriger Säure) eine intensiv rothe Färbung auftritt. Vf. hat Versuche angestellt, um zu erforschen, ob sich diese Methode mit Vortheil auch umgekehrt zur Prüfung auf salpetrige Säure anwenden lasse. Dies hat sich bestätigt, allein die Empfindlichkeit ist nicht so gross als die der Probe mit Jodkaliumstärke und Schwefelsäure. Während letztere noch Resultate giebt bei einer Verdünnung von 1 : 10,000000, ist die Grenze der ersteren etwa bei einer Verdünnung von 1 : 7000000. Doch kann man mit Vortheil damit die von Fresenius vorgeschlagene Methode verbinden, nach welcher man bei der Prüfung auf salpetrige Säure die zu untersuchende Flüssigkeit mit Essigsäure destillirt und zur Probe dann die ersten Antheile des Destillates verwendet. Auf diese Weise ist es dem Vf. gelungen, salpetrige Säure noch bei einer Verdünnung von 1 : 2000000 nachzuweisen.

2. *Destillation verdünnter Lösungen von salpetriger Säure mit Essigsäure* behufs quantitativer Bestimmung der ersteren. F. Fischer hat in einer Arbeit über die Bestimmung der salpetrigen Säure in Trinkwässern (Pol. J. **212.** 404) Thatsachen für die Unbrauchbarkeit der von Kubel vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure (Titriren mit Chamäleon in der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit) geliefert. Dabei giebt K. an, dass die von Fresenius empfohlene Destillation mit Essigsäure in diesem Falle gute Resultate liefert. Hiernach würde sich die Destillationsmethode auch zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure in Trinkwassern eignen, was Fresenius allerdings nicht gesagt hat. Vf. weist indess nach, dass hierbei ganz unzuverlässige Resultate erhalten werden, indem man immer einen beträchtlichen Verlust an salpetriger Säure erleidet. (Derselbe schwankte zwischen 1,88 und 29,10 p. c.) Nicht bessere, ja sogar noch ungünstigere Resultate wurden erhalten, als man an Stelle der Essigsäure Schwefelsäure zur Destillation benutzte. Dies rührt, wie Vf. durch Versuche dargethan hat, daher, dass nicht etwa die Essigsäure geeigneter ist, die salpetrige Säure aus ihren Verbindungen auszutreiben, sondern dass sie vielmehr in der Regel sehr schwer von ihr zu trennende und schwer zu erken-

nende empyreumatische Stoffe enthält, welche bei der nachfolgenden Titrirung als salpetrige Säure gemessen werden. (Bei dieser Gelegenheit hat Vf. zugleich den von KÄMMERER gegen die Anwendung von Schwefelsäure erhobenen Einwand geprüft, dass bei Anwesenheit von organischen Stoffen und Schwefelsäure etwa in der Flüssigkeit vorhandene Nitrate reducirt werden können; seine Versuche haben diese Angabe nicht bestätigt.) Die Ursache jener Verluste wurde darin erkannt, dass die salpetrige Säure sich während der Destillation zu Salpetersäure oxydirt. Demnach ergiebt sich als Hauptresultat Folgendes: 1. Es ist unmöglich eine Bestimmungsmethode der salpetrigen Säure mit der Destillationsmethode von FRESENIUS zu verbinden. 2. Die käufliche reine Essigsäure enthält immer Stoffe, die bei der Destillation mit übergehen und von Kaliumhypermanganatlösung oxydirt werden: sie ist also nicht anwendbar bei Destillationsversuchen, wobei man die Absicht hat, die Menge der salpetrigen Säure nach KUBEL zu bestimmen. 3. Die von KÄMMERER behauptete Reduction der Nitrate ist gar kein Grund, um bei der Destillation von verdünnten $N_2O_5$-Lösungen die Essigsäure anstatt der Schwefelsäure zu gebrauchen. 4. Die Menge salpetrige Säure, welche bei der Destillation nicht mit übergeht, wird ganz oder wenigstens zum grössten Theile in Salpetersäure umgewandelt. (Ztsch. anal. Chem. **14**. 130.)

**R. Fresenius,** *Zur Bestimmung der Kohlensäure.* VOLHARD hat bei Gelegenheit der Mittheilung von HESSERT über die Bestimmung der Kohlensäure (C.-Bl. 1875. 263) den von FRESENIUS in der 6. Auflage seiner quantitativen Analyse S. 449 empfohlenen Apparat als zu complicirt bezeichnet, so dass dadurch das eigentlich sehr einfache analytische Verfahren der Kohlensäurebestimmung zu einer recht mühsamen und langwierigen Operation werde. Hiergegen spricht sich Vf. aus. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 174.)

**G. Krause,** Beiträge zur *Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid.* (Ztsch. anal. Chem. **14**. 184.)

**M. Gallotti,** Zur *maassanalytischen Bestimmung des Zinkes.* (Ztschr. anal. Chem. 14. 189.)

**K. Kraut,** Ueber die *Bestimmung des Kalis in Form von überchlors. Kali.* Vf. hat die von SCHLÖSING (C.-Bl. 1871. 801) vorgeschlagene Methode geprüft und die Brauchbarkeit derselben bestätigt. Für die Mineralanalyse mag sie wenig Werth haben, weil hier die Bestimmung der Gesammtmenge der Alkalien naturgemäss derjenigen des Kalis vorausgeht und weil, falls bereits ein Gemenge von Chloralkalien vorliegt, wenig Grund ist, die allbekannte Bestimmung mit Platinchlorid zu verlassen. Bei technischen Kalibestimmungen kann es allerdings von Nutzen sein, dass man nicht genöthigt ist, die das Kali begleitenden Basen vorher zu entfernen. Doch glaubt Vf., dass auch hier von ungeübter Hand durch Anwendung von zuviel überschüssiger Ueberchlorsäure, durch zu kurzes oder zu langes Auswaschen leichter Fehler begangen werden können, als bei Anwendung von Chlorplatinwasserstoffsäure. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 152.)

**A. P. Fokker,** Eine neue Methode der *Harnsäurebestimmung.* Dieselbe gründet Vf. auf die Eigenschaft der Harnsäure mit Ammon in alkalischer Lösung eine unlösliche Verbindung zu geben. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 206.)

## 8. Technische Chemie.

**O. Schott,** Ueber die *Constitution des Glases.* Vf. betrachtet das gewöhnliche Glas der Technik als eine geschmolzene amorphe erstarrte (übersättigte) Lösung von Calciumsilicat in Natriumsilicat. Jedoch sind diese Körper nicht allein fähig Glas zu bilden. Die Kieselsäure kann durch Borsäure und das Calcium durch eine ganze Reihe anderer Metalle vollständig oder theilweise ersetzt werden (Strontium, Barium, Magnesium, Aluminium, Blei, Zink, Thallium für farbloses Glas; Eisen, Mangan, Kupfer, Chrom, Uran für farbige Gläser). Ueber die Vertheilung der Kieselsäure an Natrium und Calcium weiss man nichts Bestimmtes. Vf. hat Versuche angestellt, um die Normalformel des Glases festzustellen. Obwohl dieselben nun nicht zu einem entscheidenden Resultate geführt haben, so geht doch daraus hervor, dass man bei einem Verhältniss von $Na_2O$ zu $CaO = 1 : 1$ nicht unter einen Kieselsäuregehalt von 67 p. c. gehen darf, wenn nicht leichte Entglasbarkeit des Productes eintreten soll. Uebrigens verlangen die verschiedenen Glassorten je nach den Anforderungen, die man an dieselben stellt in Bezug auf Härte, Farblosigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse etc. verschiedene Mischungsverhältnisse, was Vf. im Einzelnen bespricht. (Pol. J. **216**. 346.)

**P. Pfund,** Zur *Bleizuckerfabrication.* Wenn man nach der jetzt allgemein üblichen Darstellungsmethode des krystallisirten Bleizuckers Essigdämpfe durch ein Gemisch von Wasser mit Bleiglätte leitet, so ist es von grosser Wichtigkeit, den Punkt der Fertigstellung des neutralen Salzes genau bestimmen zu können. Schon ein verhältnissmässig geringer Gehalt der Lösung an überschüssigem Oxyd bringt oft einen bedeutenden Ausfall an Krystallen während des Auskühlens der heissen conc. Lösung mit sich, da die basischen Salze nicht nur an sich selbst unkrystallisirbar sind, sondern auch einen grossen Theil des vorhandenen neutralen Salzes am Ausscheiden verhindern können. Im Gegentheil bewirkt

ein zu langes Einleiten der Essigdämpfe bedeutende Verluste dieses werthvollen Körpers von dem Augenblicke an, wo das Bleioxyd durch Neutralisation seine chemisch absorbirende Kraft verloren hat. Vf. wendet eine Untersuchungsmethode an, nach welcher man den Neutralisationspunkt ebenso leicht als zuverlässig auffinden kann und welche überdies auch gestattet, die grössere oder geringere Annäherung an denselben schon im Voraus wahrzunehmen.

Als Index dient hierbei eine Lösung von 1 Thl. Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) in 100 Thln. Wasser, demnach 10 Grm. des Salzes auf 1 Lit. destillirtes Wasser. Versetzt man eine Lösung von krystallisirtem Bleizucker, von durchaus beliebiger Concentration und Temperatur, mit etwa dem gleichen Volumen dieser Lösung, so bleibt das Gemisch vollkommen klar. Löst man aber in einem anderen Theile derselben Bleiflüssigkeit auch nur eine Spur von Bleiglätte, oder versetzt man sie mit einem Tropfen von Bleiessig, so entsteht nach Wiederholung obigen Versuches sofort eine bedeutende weisse Trübung oder Fällung. Nimmt man diesen Versuch derart vor, dass man die Sublimatlösung zu einer kleinen Probe der Lauge allmälig etwa in Tropfen zusetzt, so tritt eine beim Umschütteln bleibende Trübung um so eher ein, je weiter die betreffende Lauge vom Neutralisationspunkte entfernt ist. Eine warme Lauge, die sich bei Zusatz des ersten Tropfens trübt, ist noch stark alkalisch, weniger, wenn dies etwa auf den sechsten Tropfen geschieht; bleibt sie klar, wenn man etwa $^1/_2$ Vol. der Lösung zugesetzt hat, so erleidet sie auch bei beliebigem Zusatze keine Trübung mehr, d. h. die Flüssigkeit enthält nur neutrales Salz. Natürlich ist diese Prüfungsweise am zuverlässigsten, wenn man gleiche Volumen der Bleizuckerlösung anwendet und zur Beifügung des Sublimats eine Bürette benutzt; sie liefert aber auch ohne diese Genauigkeit bessere Resultate als alle anderen. (Pol. J. **216**. 336.)

**C. Bischof,** Pyrometrische Prüfung zweier *künstlich zusammengesetzten Kaoline* im Vergleich zu den natürlichen. (Pol. J. **216**. 354.)

**Teat's** *rotirender Erzröstofen.* (B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 221.)

---

## Ueber die Theilung einer Säure zwischen mehreren Basen in Lösungen,

von

Berthelot.*

Die Theilung der Basen und Säuren innerhalb der Lösung ist eine vielfach erörterte Frage. Berthollet, welcher dieselbe zuerst in allgemeiner Form aufstellte, nahm an, dass jede Säure und jede Base an der Reaction einen durch ihre Sättigungscapacität und ihre Quantität, d. i. durch die chemische Masse bestimmten Antheil nehme. Heute würden wir diesen Satz folgendermaassen ausdrücken. Jeder Körper wirkt im umgekehrten Verhältnisse seines Aequivalentes, und wenn zwei Basen zu gleichen Aequivalenten auf eine Säure wirken, so sättigt eine jede derselben die Hälfte der letzteren. Diese Uebersetzung der Berthollet'schen Ausdrucksweise schliesst jede Vorstellung einer Wahlverwandtschaft oder eines specifischen Coëfficienten aus.

Eine solche Theilung kann aber nur dann eintreten, wenn die beiden bei der Reaction entstehenden Salze gelöst bleiben; wenn dagegen das eine derselben eliminirt wird, sei es durch Verflüchtigung oder durch Unlöslichkeit, so tritt eine neue Theilung innerhalb der Flüssigkeit ein. Darauf erfolgt eine neue Elimination u. s. f., bis die ganze Menge der auf diese Weise eliminirten Verbindung der chemischen Wirkung entzogen ist. Dies sind die Principien der chemischen Statik von Berthollet.

Gay-Lussac nahm denselben Mechanismus an, doch fasste er die Sache von einem anderen Gesichtspunkte aus auf. Er stellte sich vor, dass innerhalb der Lö-

---

* Vergl. die früheren Artikel des Vf's.: „Ueber die Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren" (C.-Bl. 1872. 668. 745); „Statik der Salzlösungen" (C.-Bl. 1873. 194); „Wiederauflösung der Niederschläge" (C.-Bl. 1873. 698).

sungen eine Art von „Durcheinander", von „Gleichwerthigkeit" der gleichmässig vertheilten Säuren und Basen existire und dass Verbindungen zwischen diesen nur dann entständen, wenn sich dieselben durch Unlöslichkeit, Krystallisation oder Verflüchtigung ausscheiden können.

Vf. hat diese Frage, mit deren Erörterung er schon früher (a. a. O.) begonnen, jetzt auch auf die Theilung der Säuren zwischen Basen ausgedehnt und sich dabei der bekannten thermischen Untersuchungsmethode bedient.

Es wurden zwei lösliche Basen gewählt, welche bei ihrer Vereinigung mit derselben Säure ungleiche Wärmemengen entwickeln, wie z. B. das Natron und das Ammoniak gegenüber der Chlorwasserstoffsäure; die Differenz der Wärmemengen zwischen beiden Reactionen, gemessen bei 23,5°, wurde gleich + 1,12 Cal. gefunden. Mischt man hiernach gleiche Aequivalente einer Lösung von Chlorammonium und Natron nach der Gleichung

$$NH_3,HCl\ (1\ Aeq. = 2\ Lit.) + NaO\ (1\ Aeq. = 2\ Lit.)\ bei\ 23{,}5^0,$$

so können auf Grund der verschiedenen Theorien folgende Fälle eintreten:

1. Wenn Gleichtheilung der Säure Statt findet (Berthollet), so muss eine Wärmeentwickelung von $+\frac{1{,}12}{2} = +0{,}56$ Cal. eintreten.

2. Wenn die Theilung verschieden ist, so wird eine andere Wärmeentwickelung eintreten, die aber immer kleiner als +1,12 ist.

3. Wenn eine Gleichwerthigkeit Statt hat, wird man gar keine Wärmetönung beobachten, wenigstens keine Erscheinung, welche sich in Beziehung bringen liesse zu einer glatten und einfachen Verdrängung.

4. Wenn endlich das Natron das Ammoniak vollständig aus seiner Verbindung mit Salzsäure abscheidet, so müsste man eine Wärmetönung von + 1,12 Cal. beobachten.

Nun hat der directe Versuch für diese Reaction bei 23,5° +1,07 Cal. ergeben. Da die Fehlergrenze dieser Versuche ±0,04 ist, so stimmt diese Zahl mit +1,12 überein. Die geringe Abweichung von —0,05 kann sich einfach durch den rein physikalischen Einfluss erklären, welchen das Ammoniak auf eine Lösung von Chlornatrium ausübt. In der That fand Vf. bei 23,5°:

$$NH_3\ (1\ Aeq. = 2\ Lit.) + NaCl\ (1\ Aeq. = 2\ Lit.)\ absorbirt\ -0{,}05.$$

Ohne demnach auf diese geringe Differenz ein besonderes Gewicht zu legen, kann man schliessen, dass, wenn Natron und Ammoniak zu gleichen Aequivalenten auf Salzsäure einwirken, das erstere die Säure vollständig oder so gut wie vollständig bindet.

Die Richtigkeit dieser Annahme wird dadurch bestätigt, dass, wenn man 1, 2, 3 Aequivalente überschüssiges Ammoniak hinzufügt, die vollständige Zersetzung des Chlorammoniums durch das Natron nicht verhindert wird, was sich aus den thermischen Bestimmungen ergiebt. Nach der Berthollet'schen Ansicht müssten dagegen z. B. 4 Aeq. Ammoniak die Verdrängung des fünften entsprechend beeinträchtigen und die Wärmeentwickelung auf $+\frac{1{,}12}{5} = 0{,}22$ reduciren. Dass eine überschüssige Menge von Natron an dem Resultate nichts ändert, braucht kaum erwähnt zu werden. Endlich verhindert auch weder ein Ueberschuss von Chlorammonium noch von Chlornatrium die vollständige Zersetzung des Salmiaks.

Diese Versuche ergeben, dass es sich hier um eine Reaction handelt, deren Grenze durch das Natron bestimmt ist, d. h. um eine glatte und einfache Verdrängung einer Base durch die andere.

Diese Versuche wurden mit anderen Ammoniaksalzen (Sulphat, Nitrat) wiederholt; ferner wurde auch an Stelle des Natrons Kali zur Anwendung gebracht. In

allen Fällen stimmten die Resultate genau mit den obigen überein und Vf. sieht deshalb von einer Beschreibung seiner Versuche ab.

Wenn man an Stelle der löslichen Basen Kali und Natron eine unlösliche oder schwer lösliche, z. B. Kalk, mit Chlorwasserstoff verbunden, mit Ammoniak zur Einwirkung bringt, so müsste nach der Ansicht von BERTHOLLET sogleich im ersten Momente Theilung eintreten. Danach müsste, da der Kalk infolge seiner Schwerlöslichkeit sich ausscheidet, die Reaction fortschreiten bis zur vollständigen Elimination des Kalkes. Nun aber widerspricht dieser Schlussfolgerung der Versuch; denn das Chlorcalcium wird durch Ammoniak nicht zersetzt, während umgekehrt der Kalk sich in Chlorammonium auflöst. Um den Vorgang bei dieser Reaction zu studiren, hat Vf. folgende Versuche ausgeführt. Aus einer Chlorcalciumlösung wurde der Kalk durch Natron gefällt, um dadurch vollständig reines Kalkhydrat zu erhalten; darauf brachte man eine gewisse Menge dieses Hydrates unter allmäligem Zusatze steigender Mengen von Chlorammonium zur Lösung, um genau die Grenze der Reaction zu finden. Bei diesem Versuche wurden die relativen Mengen der an der Reaction Theil nehmenden Körper mehrfach geändert. Endlich wurden jedes Mal die dabei auftretenden Wärmetönungen gemessen.

Zuerst ergab sich, dass zur Lösung von 1 Aeq. Kalkhydrat genau 1 Aeq. Chlorammonium ausreicht, wie gross auch die relativen Ueberschüsse der vier Componenten sein mögen. Man fand:

| | | |
|---|---|---|
| 1. CaCl (1 Aeq. = 2 Lit.) + NaO (1 Aeq. = 2 Lit.) absosbirt | —1,18 Cal. | Summe |
| 2. Zusatz von $NH_3$,HCl (1 Aeq. = 2 Lit.) entwickelt | +2,24 „ | +1,06. |

Die erste Reaction (Fällung des Kalkhydrates durch Natron) steht im Einklange mit der Berthollet'schen Theorie. Es würde sehr wenig Wärme (—0,1 bis —0,2) absorbirt werden, wenn der ganze Kalk gelöst bliebe. Allein die Fällung des Kalkhydrates ist von einer sehr merklichen Absorption (—1,18) begleitet. Dies erklärt sich daraus, dass das Kalkhydrat ein Körper ist, der sich in Wasser unter Wärmeentwickelung (+1,5 Cal. für 1 Aeq. in 20 Lit.) löst. Zieht man den Antheil Kalk, welcher in dem angewendeten Wasser aufgelöst bleibt, in Rechnung, so findet man, dass die absolute Wärmemenge fast genau mit der obigen Zahl übereinstimmt.

Die zweite Reaction (Auflösen des Kalkhydrates in einer äquivalenten Menge von Chlorammonium) entwickelt genau diejenige Wärmemenge, welche sich unter Voraussetzung einer glatten Substitution des Kalkes für Ammoniak ergiebt. Denn diese Substitution würde +1,10 Cal. entwickeln, und wenn man letztere Zahl um +1,10, d. h. um die bei der Auflösung von Kalkhydrat frei werdende Wärmemenge vermehrt, so erhält man +2,20, welcher Werth mit dem gefundenen so nahe als möglich übereinstimmt.

Obige Zahlen finden übrigens in dem Folgenden eine Bestätigung: Die algebraische Summe der beiden Zahlen —1,18 und +2,24 = +1,06 muss übereinstimmen und stimmt in der That überein mit der durch directe Einwirkung von Natron auf Chlorammonium entwickelten (s. o.). Dieselben oder nahezu dieselben Zahlen wurden auch unter Anwendung verschiedener Ueberschüsse der einzelnen Componenten erhalten. Diese Versuche zeigen, dass an den betreffenden Reactionen weder die Bildung von Doppelsalzen, noch die Aenderungen, welche das Lösungsmittel erleidet, Antheil haben, sondern dass eine einfache Vertretung des Ammoniaks durch Kalk Statt findet. Man sieht hieraus, dass eine lösliche Base aus ihrem löslichen Salze durch eine unlösliche oder fast unlösliche Base verdrängt werden kann, welche Thatsache sich mit der Ansicht von BERTHOLLET nicht in Einklang bringen lässt. (C. r. 80. 1564.)

# Kleine Mittheilungen.

**Zur Erkennung eines gut ausgegohrenen und abgelagerten Bieres**; von F. J. Kral. Hierzu benutzt Vf. eine Lösung von neutralem oder basisch schwefels. Eisenoxyd von 20° B. Setzt man zu gut ausgegohrenem u. abgelagertem Biere von dieser Lösung im Verhältniss von 1 : 16, so entsteht eine Trübung und schon nach $^1/_4$—$^1/_2$-stündigem ruhigen Stehen lagert sich ein relativ geringer Niederschlag ab, der kaum den 6. Raumtheil des Gefässes einnimmt, während die darüber stehende klare Flüssigkeit etwa 5 Raumtheile enthält. Ein wenig ausgegohrenes und abgelagertes Bier wird, je jünger es ist, einen um so stärkeren Niederschlag mit der Eisensalzlösung bilden, der sich erst nach 12—24-stündigem Stehen absetzt und bis zur Hälfte des ursprünglich von der ganzen Flüssigkeitsmenge erfüllten Raumes einnimmt. Sehr junges Bier wird durch den sich bildenden Niederschlag förmlich dick; nach dem Absetzen ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nie vollständig blank. (Ztsch. anal. Chem. **14**. 213.)

**Eigenthümliches Verhalten des Schmiedeeisens**, nach einem Vortrage von Thurston in der Vers. der Eisenbahnwagen-Baugesellschaft in New-York. Zu Washington ist die Beobachtung gemacht, dass geschweisstes Eisen durch eine Ruhezeit nach der Schweissung an Festigkeit zugenommen hat. Infolge dieser Wahrnehmung hat Thurston Versuche über obigen Gegenstand angestellt und gefunden, dass, nachdem das unter dem Zuge befindliche Eisen die Elasticitätsgrenze in der Zugfähigkeit erreichte, nach 5 Min. Ruhe und dann wieder in Thätigkeit gesetzt, es jedes Mal eine Vermehrung der Zugfähigkeit erlitt. Mit demselben Stücke Eisen wurden diese Versuche fortgesetzt, also der Zug nach den zwischen liegenden Pausen jedes Mal in der angewendeten Kraft erhöht; je länger die Ruhe, desto auffallender war die Erhöhung der Festigkeit. Auf die Frage, wo die Grenze dieser Erhöhung liege, erwiederte Th., dass dieser Punkt durch Versuche noch nicht ausgemittelt sei, dass aber nach seiner Theorie die permanent erhöhte Spannkraft nicht zu bezweifeln stehe. Man ging dann auf die ausserordentliche Erhöhung der Festigkeit durch den Drahtzug über, die dem Eisen in den feinsten Drahtsorten eine Festigkeit von 100,000 bis 120,000 Pfd. pro Quadratzoll gebe. Es wurde die Erfahrung constatirt, dass gebrauchte eiserne Gegenstände, als Kolben, Grassensen, Meissel, Achsen etc., die nach dem Gebrauche lange dem Winde und Wetter ausgesetzt und sogar von Rost angegriffen waren, sich nach ihrer Wiederherstellung so ausserordentlich brauchbar zeigten, dass selbige neue Gegenstände der Art in ihrer Brauchbarkeit bei Weitem überragten. Th. bemerkte noch, es sei Thatsache, wenn ein Stück Stabeisen zu Kirschrothglühhitze gebracht und ein weit grösserer Zug darauf ausgeübt wird, als man erwarten könne, dass es ertragen werde, so wird nach dem Erkalten dieses Eisenstück eine weit grössere Festigkeit, über alle Erwartung hinaus, aushalten, bevor der Bruch erfolgt. Die Erhöhung der Festigkeit hat fast immer 10 bis 15 p. c. betragen. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **34**. 147.)

**Ueber Anilinderivate**, von Edm. Mills. Bei der Darstellung von Chloranilin, Bromanilin etc. durch Behandlung eines Anilids mit Chlor etc. entstehen gewöhnlich Mono-, Di- und Triderivate neben einander. Um diese zu trennen, schlägt Vf. folgendes Verfahren ein. Das Product wird mit einem sehr grossen Ueberschusse verdünnter Salzsäure vermischt (1 Vol. roher rauchender Salzsäure auf 9 Vol. Wasser) und unter öfterem Umrühren etwa eine Stunde lang in einem lose bedeckten Gefässe bei nahezu 100° digerirt; hierauf lässt man erkalten und bis zum nächsten Tage stehen. Die Lösung enthält nur Mono- und Diderivate, der unlösliche Theil Di- und Triderivate. Der letztere wird, wie vorher, wiederholt mit Salzsäure behandelt, bis die überstehende Flüssigkeit mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr giebt; was ungelöst bleibt, ist nur Triderivat, mit schwarzentheerigen Stoffen verunreinigt. Zur weiteren Reinigung destillirt man das Triderivat entweder für sich oder mit conc. Salzsäure, oder über Natronkalk. Die salzsauren Auszüge werden vereinigt mit Ammoniak gefällt unter Vermeidung eines grossen Ueberschusses und 24 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wird nun gewaschen, mit Salzsäure auf dem Wasserbade schnell zur Trockne verdampft und mit heissem Wasser wieder gelöst oder wenigstens sorgfältig damit angerührt; man lässt nun vollständig erkalten. Das ungelöst Bleibende besteht aus Diderivaten und wird abfiltrirt. Das Filtrat wird abermals zur Trockne verdampft und mit heissem Wasser aufgerührt etc. Dreimaliges Verdampfen zur Trockne ist nöthig und in der Regel genügend; die Lösung enthält zuletzt nur noch Monoderivate und hinterlässt beim Verdampfen nur mehr sehr wenig salzlichen Rückstand. Das Monoderivat wird durch Destillation mit Natronlauge im Dampfstrome gereinigt, das Diderivat durch Destillation für sich oder durch wiederholte Krystallisation aus Naphta und Weingeist.

Für die Darstellung der Chlor-, Brom- oder Jodderivate ist es gut, das Anilin vorher zu trocknen und durch mehrstündiges Kochen mit $^1/_8$ oder $^1/_{16}$ seines Gewichtes Quecksilberchlorid, bezüglich -bromid, -jodid zu reinigen. Fractionirte Destillation liefert alsdann leicht ein sehr reines Product. Bei den folgenden Untersuchungen wurde nur so gereinigtes Anilin verwendet.

1. Anilin wird durch Kochen mit Eisessig in Acetanilid übergeführt. Das durch Krystallisation gereinigte Acetanilid wird gepulvert, in Wasser suspendirt und mit überschüssigem Brom oder Chlor behandelt (Proc. Roy. Soc. **10**. 589). Das Product erhitzt man mit pulverisirtem Kali unter

Befeuchtung mit Weingeist. Diese Methode giebt gute Resultate. Man erhält hauptsächlich Mono- und Triderivate.

2. Acetanilid darzustellen ist nicht nöthig; ebenso gut kann eine Lösung von wasserfreiem Anilin in dem 2- bis 3fachen Volum Eisessig angewendet werden. Man leitet Chlor oder Bromdampf auf die Oberfläche der Flüssigkeit, die dabei lebhaft geschüttelt wird. (Mit Bromdampf nimmt man die Operation in einem warmen Zimmer vor; das Brom wird langsam aus einer Retorte durch eine kleine, in beträchtlicher Entfernung darunter gestellte Flamme verflüchtigt. Es gelingt in dieser Art leicht, das Brom in reichlicher Menge dampfförmig überzutreiben, ohne dass Tropfen aus dem Halse der Retorte in die Anilinlösung fallen; der vertical abwärts gebogene Retortenhals soll nahezu die Oberfläche der Anilinlösung berühren.) Anfänglich entwickelt sich viel Wärme, allmälig wird die Mischung dicker und theilweise fest; die Operation wird jetzt unterbrochen, wenn man möglichst wenig Triderivat wünscht, gilt es dagegen hauptsächlich der Darstellung von Triderivat, so führt man die Operation weiter bis zum völligen Festwerden der Mischung. In diesem Falle kann man auch die Masse durch gelindes Erwärmen mit mehr Eisessig wieder in Lösung bringen und die Behandlung mit Chlor oder Brom weiter fortsetzen. Die erkaltete Masse erhitzt man mit Wasser zum Kochen und lässt abermals erkalten. Die überstehende Flüssigkeit wird abfiltrirt und mit Alkali gefällt: der Niederschlag enthält Mono- und Diderivate. Der dunkel gefärbte Rückstand wird mit pulverisirtem Kali vermischt, mit Weingeist befeuchtet und erhitzt, um etwa gebildete Spuren von Anilid zu zerstören; wie die drei Derivate zu trennen sind, ist oben angegeben. Der Hauptvorzug dieses Verfahrens ist, dass man die Leitung der Reaction in der Hand hat. Nach dem Verhältnisse $C_6H_9ON : Br_2$ erhält man hauptsächlich Dibromanilin. Ohne Zweifel lässt sich das Verfahren auch bei anderen Aminen anwenden.

3. Die directe Einwirkung von Chlor etc. auf Anilin giebt kein befriedigendes Resultat; auch bei Gegenwart von Wasser oder einer Lösung der entsprechenden Wasserstoffsäure entstehen sehr viele Nebenproducte. Selbst ein durch Destillation mit Quecksilberjodid gereinigtes Anilin liefert ausserordentlich wenig Monojodanilin.

4. Man kann dem Anilin auch Bleioxyd zusetzen und dann mit Jod etc. behandeln; doch gelang es dem Vf. in dieser Weise nicht, mehr als Spuren von Jodanilin darzustellen. Man erhält zwar eine beträchtliche Menge von Rohproduct, es ist aber schwer zu reinigen. Der einzige Körper, den Vf. bei zwei Versuchen mit grösseren Quantitäten zu isoliren im Stande war, ist im Dampfstrome flüchtig, weiss, krystallinisch; er ist löslich in verdünnter Salzsäure, wird daraus durch Ammoniak gefällt, aber nicht durch Platinchlorid nach wiederholter Krystallisation aus Weingeist. Sein Schmelzpunkt war nicht constant.

Mittels eines neuen und sehr empfindlichen Apparates zur Bestimmung des Schmelzpunktes konnte Vf. einige interessante Vergleichungen dieser Derivate anstellen. Die Zahlen sind jedoch (obwohl anderweitig corrigirt) noch nicht auf Luftthermometergrade umgerechnet. Alle Bestimmungen sind mit wiederholt durch Fractionirung gereinigter Substanz vorgenommen und in keinem Falle ist der wahrscheinliche Fehler der Schmelzpunktbestimmung grösser als 0,01°. Aus fünf und fünfzig Beobachtungen ergiebt sich der Schmelzpunkt des Monochloranilins aus Acetanilid zu 69,69°; um 0,03° höher als nach acht und vierzig Beobachtungen mit Chloranilin, das durch directe Chlorirung des Anilins in essigsaurer Lösung dargestellt war. Dichloranilin konnte weder nach Verfahren (2) noch nach (3) in einer zur systematischen Untersuchung nöthigen Menge erhalten werden. Trichloranilin lässt sich sehr leicht durch directe Chlorirung in essigsaurer Lösung darstellen und durch Destillation im Dampfstrome reinigen. Aus Anilid erhält man es, wenn überhaupt, nur in minimaler Menge. Der Schmelzpunkt liegt nach 96 Beobachtungen mit zwei Quecksilberthermometern bei 77,05°, er tritt so scharf ein, dass der wahrscheinliche Fehler nur 0,0014° beträgt. Lesimple (C.-Bl. 1866. 158) beschreibt ein Trichloranilin, welches er durch Reduction von Nitrotrichlorbenzol erhielt; dasselbe hat nach Lesimple einen widrigen und durchdringenden Geruch und schmilzt bei 96,5°. In diesen zwei Punkten ist das Trichloranilin des Vf's. von dem Lesimple's verschieden; es besitzt nur einen schwachen, aber nicht unangenehmen Geruch und schmilzt um 19° niedriger. In allen anderen Eigenschaften zeigen beide Körper vollständige Uebereinstimmung. Aus Acetanilid dargestelltes Monobromanilin schmilzt bei 61,80° (68 Beob., 2 Therm.); durch directe Bromirung in essigsaurer Lösung gewonnen zeigt es den Schmelzpunkt 61,85° (28 Beob, 1 Therm.). Dibromanilin wurde dargestellt wie bei (2) angegeben; die directe Bromirung in Essigsäure unter Anwendung der nämlichen Gewichtsverhältnisse liefert, wenn überhaupt etwas, nur sehr wenig. Der Schmelzpunkt lag bei 78,82° (100 Beob., 2 Therm.). Tribromanilin aus Acetanilid schmolz bei 116,22° (30 Beob., 1 Therm.); durch directe Bromirung in Essigsäure erhalten schmolz es bei 116,28° (42 Beob., 2 Therm.). Monojodanilin wurde in drei Versuchen bei directer Jodirung des gereinigten Anilins im Verhältniss $2C_6H_7N : J_2$ nur in sehr geringer Menge erhalten. Bei Gegenwart von Bleioxyd ($C_6H_7N : J_2 : \frac{PbO}{2}$) war die Ausbeute eher grösser; aber der Schmelzpunkt des in Dampf flüchtigen Theils stieg nach wiederholtem Umkrystallisiren allmälig auf 86° und darüber, ohne Anzeichen definitiver Constanz. Dasselbe schien Spuren gewöhnlichen Monojodanilins zu enthalten; nach der letzten Krystallisation lieferte es jedoch kein in Alkohol und Aether unlösliches Platinsalz. Der Rückstand in der Retorte, der sich bei Gegenwart

von Kali mit Dampf nicht abtreiben liess, enthielt in verdünnter wässeriger Salzsäure lösliche Amine, vielleicht die noch fehlenden Polyjodaniline. (Ann. Chem. 176. 352)

**Reinigung leicht schmelzbarer Metalle durch Filtration,** nach CURTER. Vf. stellt ein Metallfilter aus etwa 16 Mmtr. langen, 4 Mmtr. breiten und papierdünnen Streifen von verzinntem Eisenblech in der Weise her, dass 500 solcher Streifchen Fläche an Fläche parallel aneinander in einem quadratischen Rahmen mittels zweier gegen einander gekehrter Keile fest eingepresst werden, welchen man in eine entsprechende Oeffnung im Boden eines etwa 800 markischen Graphittiegels einkittet. Behufs Reinigung z. B. von Zinn schmilzt man dasselbe in einem zweiten Tiegel ein, lässt etwas erkalten, zieht die Krätze ab und schöpft die dickliche Zinnmasse auf das Filter über. Im Rückstande bleiben neben Zinn Eisen, Kupfer, Arsen etc. Auch lässt sich ein Filter durch Aufeinanderschichten von Eisen- und anderen entsprechenden Drehspänen in einem cylindrischen Gefässe und Zusammenpressen mit einer Spindelschraube herstellen und das Filtriren vielleicht auch für silberhaltiges Blei und Amalgam anwenden. LAMPADIUS' frühere Versuche der Art scheinen infolge nicht geeigneter Filter aus Quarz, Schlackensand etc. misslungen zu sein (Stummer's Ingenieur 1875; B.- u. Hüttenm. Ztg. 34. 136.)

**Senföl aus Allylalkohol.** Die Fabrik ätherischer Oele HEINE u. Co. in Leipzig macht über das in ihre Preisliste aufgenommene künstliche Senföl, dessen Vertrieb den Genannten vom Erfinder übertragen worden und welches sie von jetzt an neben dem aus Samen destillirten Senföle in den Handel bringen, folgende Mittheilungen: Die Bemühungen der Chemiker, das namentlich durch die Arbeiten WILL's in seiner Constitution völlig bekannte natürliche Senföl synthetisch darzustellen, sind schon alten Datums, und es gelang zuerst ZININ gleichzeitig mit BERTHELOT u. LUCK aus Jodpropylen (Jodallyl) und Sulphocyan-Kalium einen Körper zu erhalten, welcher in seinem ganzen chemischen Verhalten dem natürlichen Senföle analog war. Für die Praxis hatte diese Bildung indessen wenig Werth, da die Beschaffung des Jodpropylens viel zu schwierig war, als dass ein daraus dargestelltes Senföl mit dem natürlichen Senföle erfolgreich concurriren konnte. Erst seitdem TOLLENS und HENNINGER durch Einwirkung von Oxalsäure auf Glycerin den Allylalkohol erhielten und dadurch eine billige Beschaffung von Jodallyl ermöglichten, konnte man daran denken, diese schöne Entdeckung für die Senföl-Industrie zu verwerthen. In der That kam auch zu jener Zeit ein nach dieser Methode dargestelltes Senföl in den Handel; es scheinen aber die Schwierigkeiten der Gewinnung des Allylalkohols im Grossen nach der Tollens'schen Methode so bedeutend gewesen zu sein, dass das inzwischen durch verbesserte Fabricationseinrichtungen im Preise gesunkene natürliche Senföl die Oberhand behielt. Erst die Neuzeit hat die Versuche von TOLLENS mit Erfolg wieder aufgenommen, und ist es gelungen zu einem billigen Preise ein Senföl synthetisch darzustellen, welches in seinem chemischen und physikalischen Verhalten, sowie in seinen Wirkungen auf den Organismus absolut identisch mit dem durch Destillation des Senfsamens gewonnenen natürlichen Senföle ist. Wir haben es in diesem Falle nicht mit einem Kunstproducte gewöhnlichen Schlages zu thun; da Senföl ein einheitlicher Körper ist und nicht wie viele ätherische Oele aus einer Combination von mehreren besteht, so war die Chemie im Stande, der Natur genau nachzuarbeiten. Der gleiche Siedepunkt, die Umwandlung in das feste Thiosinamin von gleichem Schmelzpunkte, die durch Einwirkung von Schwefelsäure bewirkte Spaltung in Allylamin, machen eine Unterscheidung des künstlichen und des natürlichen Senföles hinsichtlich der Abstammung unmöglich. Der von wissenschaftlicher Seite noch zu machende Einwurf, es könnten dem synthetisch dargestellten Senföle noch geringe Mengen der isomeren, bisher unbekannten Sulphocyan-Verbindung des Allyls beigemischt sein, wozu der bekannte Bildungsprocess des Senföles wohl die Möglichkeit bot, ist durch die soeben erst publicirten Arbeiten des Professors WEITH in Zürich absolut ausgeschlossen. Derselbe hat nachgewiesen, dass das von ihm erhaltene wahre Sulphocyanid des Allyls bei der Destillation in das Allyl-Senföl übergeht. (Pharm. C.-H. 16. 172.)

**Eine neue Reaction des Pfefferminzöles,** von ROUCHER. Gewöhnliche Essigsäure mit 5 p. c. Pfefferminzöl versetzt, beginnt nach Verlauf von etwa einer Stunde sich blau zu färben. Die Färbung wird dann dunkler und die Flüssigkeit zeigt einen hübschen Dichroismus, indem sie im durchfallenden Lichte tiefblau, im reflectirten dagegen schön zinnoberroth erscheint. Durch Wasserzusatz wird eine blaue Substanz gefällt, welche sich auf dem Filter rasch röthet und an der Luft nach und nach farblos wird. Die ursprüngliche Färbung ist nicht constant, sondern geht durch Grün in Gelb über. (Journ. Pharm. Chim. [4] 20. 354; Arch. Pharm. [3] 6. 549.)

**Ueber das Digitalin,** von CH. NATIVELLE. Ueber die Eigenschaften und die Darstellung des krystallisirten Digitalins ist bereits früher (C.-Bl. 1873. 371) durch FLÜCKIGER berichtet worden. Es schmilzt auf Platinblech, bräunt sich unter Schäumen und hinterlässt nach starkem Erhitzen keine Spur. Es ist geruchlos, stickstofffrei, von neutraler Reaction und besteht aus 51,33 C, 6,85 H und 41,82 O. Die Ausbeute beträgt 1 p. m. Eine relativ grosse Menge von sogen. amorphem Digitalin bleibt in den Mutterlaugen, aus denen das krystallisirte gewonnen wurde. — Eine andere in der Pflanze enthaltene und vom Vf. isolirte Verbindung ist das *Digitaloïn* von scharf bitterem Geschmacke, in Wasser vollkommen löslich, bestehend aus 54,72 C, 9,22 H u. 36,06 O. — Ein dritter krystallisirter, in Wasser unlöslicher Körper ist das *Digitin*. Es ist ohne Geschmack und physiologische Wirkung. (Mon. sc. 1874. 822; Arch. Pharm. [3] 6. 547.

**Elektrolytische Metallproben.** Die im Mansfeld'schen zu hohem Grade der Vollkommenheit ausgebildeten elektrolytischen Proben zur Kupfer- und Nickelbestimmung sind neuerdings in dem Eislebener Laboratorium dadurch noch wesentlich vereinfacht, dass an Stelle der Meidinger'schen Elemente, — welche nicht auf Monate constant bleiben und oft zu der Zeit, wo man sie brauchen will, nicht wirksam genug sind und dann einer zeitraubenden unangenehmen Reinigung unterworfen werden müssen — eine Thermosäule in Anwendung gekommen ist, welche allen diesen Uebelständen abhilft und 15—20 Minuten nach dem Anzünden einen während der Erhitzungsdauer constanten sehr kräftigen Strom liefert, der 3 Batterien à 6 grossen Meidinger'schen Elementen gleichkommt. Das Erhitzen geschieht mit Gas. Während einer dreiwöchentlichen Thätigkeit des Apparates sind weder Veränderungen in der Haltbarkeit, noch erhebliche Schwankungen im Stromeffect gegen den Beginn des Betriebes festzustellen gewesen. Nur der schwankende Gasdruck übt einen gewissen variirenden Einfluss auf die Stärke des Stromes, welcher indess zur Absolvirung elektrolytischer Metallbestimmungen stets kräftig genug bleibt. Die thermoelektrischen Säulen incl. Gasregulator, verbessertes System Clamond, mit 120 Thermoelementen und 0,150 Cubikmtr. Gasverbrauch pro Stunde fertigen die Herren Mechaniker J. F. Koch und Skewald in Eisleben, Prov. Sachsen, zu 120 Mark an. Auch liefern dieselben alle sonstigen zu derartigen Proben gehörigen Geräthschaften. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **34**. 155.)

---

# Technische Notizen.

**Düngung der Weingärten mit Kalisalzen.** Die Weinrebe gehört bekanntlich zu den kalireichsten Pflanzen, die Asche des Rebholzes enthält bis 30 p. c. Kali, jene der Trauben sogar bis 60. Es muss somit der Bedarf an diesem Nährstoff im Boden in reichlicher Menge immer wieder ersetzt werden. Die Versuche, die man mit Kalidüngern angestellt, zeigen in der That ein für diese sehr günstiges Resultat, indem alle Theile der Pflanzen eine sehr vollkommene Entwickelung und ein gesundes Aussehen hatten, namentlich auch das Holz eine feste Beschaffenheit erhielt. — Die Wirkungen solcher Düngung waren nämlich da sehr sprechende, wo der Boden von Natur aus nicht aus kalireichem Gestein entstanden war oder durch viele Ernten bereits an Kali eingebüsst hatte. Die Kalidünger empfehlen sich für Weinberge umsomehr, als in neuerer Zeit eine grosse Anzahl von Kalisalzen um sehr mässige Preise in den Handel gebracht wird, andererseits aber auch die Auf- und Unterbringung dieser Düngmittel ungleich leichter und einfacher ist, als z. B. die des Stallmistes oder des Compostes. Sehr geeignet zu Kalidüngern sind die in den Bergwerken zu Stassfurt, Leopoldshall und Kaluss gewonnenen verschiedenen Sorten von Kalisalzen, welche in allerdings wechselnden Mengen grossen Reichthum an Kali zeigen, so enthält z. B. der Kalusser Cainit an schwefelsaurem Kali 32 p. c., an schwefelsaurer Magnesia 22 p. c., der Sylvin ist fast reines Chlorkalium (52—42 p. c. Kalium), ebenso ist der Carnallit, der Polyhalit sehr kalireich, Dem Weinbauer werden diese verschiedenen Dünger noch in weit mehr concentrirter Form geliefert. da sonst wegen der hohen Transportkosten der Bezug auf grosse Entfernungen wegen der wenigen werthvollen Bestandtheile zu sehr vertheuert würde. So liefert Kaluss in seinem Salz Nr. 2 einen hierzu sehr empfehlenswerthen Dünger. Die beste Zeit für die Aufbringung der Kalisalze ist der Spätherbst oder zeitiges Frühjahr. Man streut dieselben einfach in der Nähe der einzelnen Stämme aus in der Menge von 10 und mehr Ctrn. pro Joch, also ungefähr 1 Pfd. für 5 Reben. Auf Abhängen, oder wenn überhaupt ein Abspülen mit den Niederschlägen zu befürchten ist, werden um die Stöcke Rillen gemacht und in diese die erforderliche Menge eingestreut oder in mehrere kleine Löcher, die man zu diesem Zwecke herstellt. Die Vertheilung erfolgt alsdann von selbst, sobald der Boden durch das Niederschlagwasser vollständig durchnässt wird. Bei Neuanlagen, denen eine Düngung mit Kalisalzen immer gegeben werden sollte, wird das ganze Erdreich, welches um die einzupflanzenden Stöcke zu liegen kommt, mit diesem Dünger vermengt. Es würde sich empfehlen, die Gruben in diesem Falle viel tiefer auszuwerfen, um so in einem weiteren Bereiche der Rebe den Dünger einzubringen und somit für eine längere Dauer besser vorzusorgen. Neben der Kalidüngung ist in Weingärten auch eine solche mit phosphorsäurereichen Düngern, also Phosphatmehl überhaupt, sehr angezeigt. Man kann auch beide zugleich verwenden, indem man sie entweder vor der Anwendung mischt oder jedes für sich neben einander aufstreut. (Ind.-Bl. **12**. 227.)

**Satz für anaktinisches (bernsteingelbes) Glas.** Seitdem man gefunden hat, dass ein tief gelb gefärbtes, sonst durchsichtiges Glas ebensowohl wie ein undurchsichtiges, schwarz gefärbtes Glas alles chemisch wirkende Licht absorbirt, wählt man zur Aufbewahuung aller lichtempfindlichen Chemikalien, der Silbersalze, Quecksilberpräparate etc., sowie für die Fenster der Dunkelkammern der Photographen gelbes Glas, welches dem Hyalithglase gegenüber manche Vortheile darbietet. Schöner, reiner, brillanter in Farbe als mit Metalloxyden erhält man solches

Glas, wenn man als Farbstoff gedörrten Kuhmist anwendet. Die Verhältnisse sind 60 Gewichtstheile gewöhnliches Gemenge für farbloses Glas und 1 Gewichtstheil gedörrter und gesiebter Kuhmist. (Sprechsaal; Pharm. Centralh. **16**. 159.)

**Grüne Bronzirung auf Eisen**; von P. Weiskorn. Löst man 1 Thl. sylvins. Silberoxyd in 20 Thln. Lavendelöl, so lassen sich mit dieser Flüssigkeit die schönsten und haltbarsten grünbronzenen Ueberzüge auf Guss- und Schmiedeeisen herstellen. Man überstreicht die gutgeputzten und trocknen Flächen mit der Lösung und erwärmt rasch auf 150°. Will man bronzirte Zeichnungen herstellen, so substituirt man einen Theil des Lavendelöls durch venetianischen Terpentin oder durch eine Colophoniumlösung in Lavendelöl. Es ist dann am besten, wenn man das trockne sylvins. Silberoxyd in der Reibschale oder auf einer Farbenreibtafel mit dem Harze verreibt und mit Lavendelöl soweit verdünnt, bis es sich wie jede Malerfarbe mit dem Pinsel leicht auftragen lässt. Derartig bronzirte Eisengegenstände können nachträglich galvanisch verkupfert werden, wobei sich das Kupfer auf die Bronzirung nicht anlegt. (Pol. J. **213**. 358.)

**Uebersicht über die Production der Hütten im Preuss. Staate in den Jahren 1869—1873.**

Metalldarstellung aus Erzen.

| Hüttenproducte | 1869 Ctr. | 1870 Ctr. | 1871 Ctr. | 1872 Ctr. | 1873 Ctr. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Roheisen | 23,611587 | 23,111823 | 25,958805 | 29,156714 | 31,482138 |
| 2. Zink (in Blöcken) | 1,894424 | 1,278388 | 1,162061 | 1,161035 | 1,251234 |
| 3. Blei (in Blöcken) nebst Kaufglätte | 1,065659 | 1,078151 | 1,060947 | 1,080144 | 1,193542 |
| 4. Kupfer | 88973 | 93269 | 102615 | 150115 | 155023 |
| 5. Silber Pfd. | 116607,417 | 125260,619 | 132259,55 | 162553,503 | 231919,517 |
| 6. Gold „ | 34,998 | 22,788 | 48,3608 | 231,985 | 611,714 |
| 7. Quecksilber „ | — | — | 248 | 89 | — |
| 8. Nickel, Nickelkupfer, Nickelspeise | 565 | 849 | 1796 | 2656 | * 5460 |
| 9. Kobaltblau u. andere Blaufarbenwerk-Producte | 2078 | 2133 | 2904 | 4002 | 150 |
| 10. Cadmium Pfd. | — | — | 1416,4 | 2950 | 2133 |
| 11. Zinn | — | — | — | — | — |
| 12. Wismuth | 0,08 | 0,07 | — | — | — |
| 13. Antimon | 1200 | — | 109 | 177 | 79 |
| 14. Uranpräparate | — | — | — | — | — |
| 15. Arsenikalische Hüttenproducte | 4223 | 1803 | 2337 | 1297 | 4317 |
| 16. Schwefel | 222 | 118 | 94 | 357 | 27 |
| 17. Schwefelsäure | — | — | 647403 | 655038 | 630033 |
| 18. Selen Pfd. | — | — | 10,8 | — | — |
| 19. Vitriole | 85558 | 86044 | 42597 | ** 40342 | ** 71641 |
| Zusammen | 26,254489 Pfd. 116642,415 | 25,652578 Pfd. 125283,407 | 28,981668 Pfd. 133983,111 | 32,251867 Pfd. 165824,488 | 34,793825 Pfd. 234664,231 |

*Und 60 Ctr. Nickelvitriol.

**Ausserdem hat im Jahre 1872 eine Alaungewinnung von 3270 Ctr. mit einem Werthe von 9519 Thlrn. und im J. 1873 eine Alaungewinnung von 1900 Ctr. mit einem Werthe von 5700 Thlrn. bei der Vitriolproduction Statt gefunden.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Seite 28

№ 34. **Chemisches** 25. August 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure u. anderer aromatischer Säuren, von Ernst v. Meyer u. H. Kolbe. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

# Wochenbericht.

## 1. Allgemeines und Physikalisches.

**Al. Handl,** Weitere Beiträge zur *Moleculartheorie.* Vf. setzt die in früheren Abhandlungen begonnenen Untersuchungen fort, welche zum Zweck haben, unter vereinfachenden Voraussetzungen bestimmte Vorstellungen über das Verhalten der Moleküle in festen und flüssigen Körpern, und mit diesen eine Grundlage für ähnliche Untersuchungen zu gewinnen, wie sie in der dynamischen Theorie der Gase für diese Art von Körpern geführt werden. Im Verlaufe der Betrachtungen wird ein neuer Begriff für die Wirkungssphären aufgestellt; ferner wird angedeutet, auf welchem Wege die Bedingungsgleichungen für den Schmelzpunkt und Siedepunkt eines Stoffes aus der Beschaffenheit seiner Moleküle abzuleiten wären, und der Unterschied zwischen flüssigen und gasförmigen Körpern wird näher präcisirt in einer Weise, welche dem Vorhandensein einer Temperaturgrenze, oberhalb welcher die Verflüssigung eines Gases durch Druck nicht mehr möglich ist, Rechnung trägt. (Wien. Anz. 1875. 127.)

**J. Puluj,** Beiträge zur *Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes.* Zu den Versuchen diente der Apparat, den Vf. schon früher (C.-Bl. 1875. 289) beschrieben hat. Die Abänderung der Versuchsmethode bestand darin, dass bei einer beliebigen Stellung des Fadens gegen den Querbalken experimentirt wurde. Ein mit Bogeneintheilung versehenes Holzdreieck, welches so aufgestellt wurde, dass der Balken längs der einen und der Faden längs der anderen Kathete desselben zu stehen kamen, gestattete den Winkel abzulesen, welchen der Balken bei entsprechender Belastung mit jener Kathete einschloss, auf die er eingestellt war. Die numerische Berechnung einer Reihe von 57 Versuchen ergab als Mittelzahl 426,7 mit dem mittleren Fehler ±5,9, welcher Werth, sowie die ältere Bestimmung 425,2 ± 5,4 mit dem Joule'schen Resultate 424,9 in bester Uebereinstimmung ist. (Wiener Anz. 1875. 128.)

**Stefan,** Untersuchungen über die *Wärmeleitung in Gasen.* 2. Abhandlung. Dieselbe enthält relative Bestimmungen der Wärmeleitungsvermögen verschiedener Gase. Diese Bestimmungen wurden nach derselben Methode ausgeführt, wie die absolute Bestimmung des Leitungsvermögens der Luft, welche in der ersten Abhandlung mitgetheilt wurde. Die Versuche beziehen sich auf die Gase: Kohlensäure, Stickoxydul, ölbildendes Gas, Kohlenoxyd, Luft, Sauerstoff, Sumpfgas, Wasserstoff. Die Geschwindigkeiten, mit welchen ein Luft- oder ein Wasserstoffthermometer in einem Raume sich abkühlt, welcher der Reihe nach mit diesen verschiedenen Gasen gefüllt wird, verhalten sich wie 0,64, 0,66, 0,75, 0,98, 1,00, 1,37, 6,72, und diese Zahlen geben näherungsweise auch die Verhältnisse zwischen den Wärmeleitungsvermögen dieser Gase. Die Vergleichung dieser Zahlen mit denen, welche aus der dynamischen Theorie der Gase mit Hülfe der aus den Graham'schen Versuchen über die Strömung von Gasen durch Capillarröhren berechneten Reibungscoëffizienten und der von Regnault bestimmten Wärmecapacitäten abgeleitet werden können, führt, dass eine vollständige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung für die zweiatomigen Gase besteht. Die Wärmeleitungsvermögen der drei- und mehratomigen

Gase sind jedoch durch die Versuche bedeutend kleiner gefunden worden als durch die Rechnung. Man kann daraus schliessen, dass die relativen Bewegungen der Atome in den Molekülen dieser Gase sich nicht so schnell von den wärmeren auf die kälteren Moleküle übertragen, als jene, welche durch die Bewegung der Schwerpunkte der Moleküle bestimmt sind. (Wien. Anz. 1875. 131.)

**H. Hammerl,** Ueber die *latente Schmelzwärme des Schwefelsäuredihydrates.* Während der Ausführung dieser Untersuchungen hat sich Berthelot mit demselben Gegenstande beschäftigt (C.-Bl. 1874. 284). Reducirt man die Resultate beider Arbeiten auf dieselbe Einheit, so ergiebt sich eine annähernde Uebereinstimmung. (Wien. Anz. 1875. 126.)

## 4. Organische Chemie.

**V. Meyer,** Notiz zur Geschichte des *Hydroxylamins.* Vermischt man conc wässerige Lösungen von schwefels. Hydroxylamin und salpetrigs. Natron, so findet starke Erwärmung Statt und es entweicht unter lebhaftem Schäumen reines Stickoxydul. Das Gas war farblos, geruchlos, veränderte sich nicht an der Luft und entflammte einen glimmenden Spahn, welcher in demselben mit lebhaftem Glanze verbrannte. Durch seine vollständige Auflösung beim Stehen über Wasser wurde die Abwesenheit einer Beimengung von Stickstoff oder Sauerstoff constatirt. Somit zersetzen sich also Hydroxylamin und salpetrige Säure in conc. Lösung zusammengebracht, glatt nach der Gleichung $NH_3O + NO_2H = 2H_2O + N_2O$. Verdünnte wässerige Lösungen von Kaliumnitrit u. schwefels. Hydroxylamin wirken in der Kälte nicht aufeinander ein, beim Kochen findet ebenfalls Gasentwickelung Statt. Ob in verdünnten Lösungen ein Nitrit des Hydroxylamins als solches besteht, muss dahingestellt bleiben. Jedenfalls dürfte es nach obigen Erfahrungen schwerlich gelingen, ein solches in reinem Zustande darzustellen. (Ann. Chem. **175.** 141.)

**E. Demarcay,** Ueber das *Dibromür der Angelicasäure.* Wenn man Dibromangelicasäure destillirt, so erhält man unter reichlicher Gasentwickelung ein Oel, welches zu Krystallen erstarrt. Die Lösung des letzteren in Kalilauge giebt mit Schwefelsäure ein sogleich krystallinisch erstarrendes Oel. Diese Krystalle sind in reinem Zustande farblos u. besitzen einen schwachen, an Angelicasäure erinnernden Geruch. Sie sind sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, und letztere Lösung erfüllt sich beim Abkühlen mit einer Masse kleiner glänzender Nadeln. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt zwischen 61 und 62°; Siedep. zwischen 194 u. 196°; doch erhöht sich letzterer im Laufe der Zeit ein wenig. Der Aethyläther dieser Säure siedet bei 153—155°. Sein Geruch erinnert an den Aether der Angelicasäure. Die Säure kann Brom fixiren. Die Analyse ergab für dieselbe die Formel $C_5H_8O_2$ und für die Bromverbindung derselben $C_5H_8Br_2O_2$. Sie ist daher isomer mit der Angelicasäure. Die oben genannten Eigenschaften stellen sie der Methylcrotonsäure von Frankland nahe, und ihre Spaltung beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure u. Propionsäure scheint dem Vf. für die Identität beider zu sprechen. Nur der Geruch des Aethers, welchen Frankland als widerwärtig bezeichnet, stimmt hiermit nicht überein; allein da letzterer den Aether durch Einwirkung von Phosphortrichlorid erhalten hat, so ist möglich, Falles eine Spur eines phosphorhaltigen Körpers beigemengt gewesen. Die Brommethylcrotonsäure zeigt mit dem Dibromür der Angelicasäure eine vollkommene Identität. Der Schmelzpunkt der ersteren liegt zwischen 82 und 79° und der der letzteren zwischen 80 und 77°. Beim Auflösen in Kalilauge, sowie bei der trocknen Destillation zersetzen sich beide in gleicher Weise. (C. r. **80.** 1400.)

**L. Magnier de la Source,** Ueber die Einwirkung des *Wassers auf die Harnsäure.* Vf. zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse: 1. Harnsäure besitzt in sehr verdünnter Lösung einen veränderlichen Löslichkeitscoëfficienten, der um so grösser, je verdünnter die Lösung ist; 2. diese Zunahme des Löslichkeitscoëfficienten scheint zuerst durch die Bildung eines Hydrates und später durch die Spaltung dieses Hydrates in Harnstoff u. Dialursäure bedingt zu sein. Diese Säure hat Vf. nicht analysirt, sondern durch die Unlöslichkeit ihres Kaliumsalzes und die Verwandlung desselben an der Luft in Kaliumisoalloxansalz charakterisirt; 3. die Spaltung der Harnsäure in Harnstoff und Dialursäure wird sehr durch die Wärme und besonders durch Zusatz von Kali beschleunigt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23.** 483; Ber. Chem. Ges. **8.** 777.)

**J. Riban,** Ueber die *Camphene.* 1. *Actives linksdrehendes Camphen.* Berthelot stellte dasselbe dar, indem er das Chlorhydrat des Terebenthens, $C_{10}H_{16}HCl$, mit stearinsaurem Alkali erhitzt. Vf. hat dieses Verfahren etwas modificirt, um es leichter ausführbar zu machen; trotzdem bietet es immer noch verschiedene Schwierigkeiten dar. Leichter gelingt die Umwandlung durch Anwendung von freiem Alkali. Nach Berthelot wird das Terebenthenchlorhydrat durch Kalilauge nicht merklich angegriffen; Vf. hat sich jedoch überzeugt, dass ihm dadurch der Chlorwasserstoff vollständig entzogen wird. Um das genannte active Camphen darzustellen, wird das Chlorhydrat in einem geschlossenen Gefässe mit ungefähr dem gleichen Gewichte Kalilauge und seinem 3—4 fachen Gewichte 94 proc. Alkohols 75 Stunden lang erhitzt. Das Product wird mit Wasser behandelt, das aufschwimmende

mende Camphen gewaschen und, um es von beigemengten, höher siedenden flüssigen Producten zu trennen, destillirt. Nach dem Abpressen und Fractioniren bildet es eine fade riechende, durchaus nicht an Campher erinnernde, bei 45—47° schmelzende und bei 156 bis 157° (corr.) siedende Substanz. Es besitzt bei 60, 80, resp. 100° die Dichten 0,8378, 0,8210, resp. 0,8042. Das Rotationsvermögen der alkoholischen Lösung variirt mit der Verdünnung. Die Formel $[\alpha]_D = 53{,}80° - 0{,}03081\,e$, wo $e$ das Gewicht des Lösungsmittels in 100 Thln. der alkoholischen Lösung bedeutet und $[\alpha]_D$ das Rotationsvermögen unter Anwendung von monochromatischem Natriumlichte, also bezogen auf die Linie $D$ bedeutet — diese Gleichung zeigt, dass das Rotationsvermögen in dem Maasse abnimmt, als die Menge des Lösungsmittels zunimmt, wie dies Biot für den Laurineencampher dargethan hat. Für $e = 0$ wird $[\alpha]_D = 53{,}80$ und dies würde das Rotationsvermögen des Körpers sein, bezogen auf den physikalischen Zustand, in welchem er sich in der Lösung befindet. Vf. schlägt vor, diesen Werth als den Ausdruck des Rotationsvermögens anzunehmen. Man könnte dafür den Namen *Grenze des Rotationsvermögens* einführen, welches dadurch eine bestimmte Bedeutung erhält, wenn man ausserdem die Natur des Lösungsmittels angiebt. Was die physikalischen Eigenschaften des activen Camphens betrifft, so ergiebt sich aus Obigem erstens, dass es denselben Siedepunkt hat wie seine flüssigen Isomeren, das Terebenthen und das Tereben (es siedet 19° niedriger als das $\beta$-Isoterebenthen); zweitens die Dichtigkeit dieses Camphens im flüssigen Zustande grösser ist als die seiner flüssigen Isomeren, und drittens, dass es in gleichem Sinne und stärker dreht, als das Terebenthen, von dem es abstammt.

*Camphenmonochlorhydrat*, $C_{10}H_{16}HCl$. Berthelot giebt an, dass diese Verbindung im umgekehrten Sinne dreht als das Camphen selbst. Um das Chlorhydrat darzustellen, löst man 100 Thle. des Kohlenwasserstoffes in ungefähr 150 Thln. absoluten Alkohols und sättigt mit Chlorwasserstoff. Hierdurch scheidet sich die weniger lösliche Verbindung im krystallinischen Zustande ab. Ihr Rotationsvermögen ist $[\alpha]_D = +30{,}25°$. Nach dem Abpressen und Trocknen besitzt das Chlorhydrat nicht die theoretische Zusammensetzung, sondern enthält weniger Chlor und mehr Kohlenstoff. Dies rührt daher, dass es sich leicht dissociirt; man muss es daher in einem Strome von Chlorwasserstoffgas sublimiren. Durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird es zersetzt, doch langsamer als das Chlorhydrat des Terebens. Auf 100° mit seinem 50fachen Gewichte Wasser 90 Stunden lang in einem geschlossenen Rohre erhitzt, giebt es unter Regeneration von Camphen seinen Chlorwasserstoff vollständig ab. Das Rotationsvermögen des letzteren ist aber nur $[\alpha]_D = -8{,}5°$, eine Abnahme, welche dem modificirenden Einflusse der Salzsäure zuzuschreiben ist. Der Schmelzpunkt des in Chlorwasserstoff sublimirten Camphenchlorhydrates ist 147°.

2. *Inactives α-Camphen.* Dasselbe entsteht nach Berthelot, wenn man Terebenthenchlorhydrat mit benzoësaurem Natron erhitzt. Vf. hat völlig inactives Camphen erhalten, als er das Terebenthenchlorhydrat mit seinem zweifachen Gewichte geschmolzenen essigs. Alkalis (Kali oder Natron) auf 170° 80 Stunden lang erhitzte. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Masse destillirt. Das Destillat blieb flüssig, weil sich eine ziemlich grosse Menge eines flüssigen Kohlenwasserstoffes (Tereben) gebildet hatte und weil sich das Camphen sowohl in diesem als auch in der bei der Reaction frei werdenden Essigsäure löst. Man wäscht zuerst mit warmer alkalischer Lauge und dann mit Wasser, wodurch man ein aufschwimmendes krystallinisches Product enthält, welches eine Flüssigkeit einschliesst. Letzteres liefert durch Fractioniren neue Mengen des ersteren. Das inactive Camphen besitzt alle Eigenschaften des activen Körpers, siedet bei 157° (corr.) u. schmilzt bei 47°. Sein Monochlorhydrat dissociirt sich ebenfalls, wird durch Wasser, Kalilauge etc. zersetzt und verhält sich überhaupt wie die entsprechende Verbindung des activen Camphens.

3. *Inactives β-Camphen.* So nennt Vf. den festen Kohlenwasserstoff, welcher entsteht, wenn man Terebenchlorhydrat mit kaltem Wasser behandelt. Aber dieses an sich interessante Verfahren ist nicht geeignet, grössere Mengen davon darzustellen. Besser ist es, das Chlorhydrat mit seinem fünffachen Gewichte stearins. Natron 30 Stunden lang auf 180° zu erhitzen. Das destillirte Product ist flüssig, weil sich eine gewisse Menge Tereben dabei regenerirt, indem sich der feste Kohlenwasserstoff leicht löst. Man isolirt letzteren durch Destillation und fractionirte Krystallisation. Derselbe besitzt die charakteristischen Eigenschaften der übrigen Camphene. Er ist inactiv wie das Terebenchlorhydrat, aus dem er entsteht, siedet bei 157° und schmilzt bei 45°. Sein Chlorhydrat zeigt ein ganz analoges Verhalten wie die entsprechenden, weiter oben genannten Verbindungen. Es schmilzt in Chlorwasserstoffgas bei 147°. Das inactive $\beta$-Camphen ist sehr wahrscheinlich isomer mit dem inactiven $\alpha$-Camphen, denn es derivirt von dem Terebenchlorhydrat, welches durchaus verschieden von dem Terebenthenchlorhydrate ist. Es ist weniger beständig als die inactive $\alpha$-Verbindung.

4. *Borneo-Camphen.* Diesen krystallisirten Kohlenwasserstoff hat Vf. aus Laurineencampher dargestellt. Derselbe gleicht in seinen Eigenschaften und seinen Verbindungen den oben genannten Körpern ausserordentlich. Vf. wird später nochmals auf denselben zurückkommen. (C. r. **80**. 1307.)

**J. Riban**, *Isomerie der Chlorhydrate* $C_{10}H_{16}HCl$. (C. r. **80**. 1330.)

**J. Riban,** Ueber die *Umwandlung des Laurineencamphers in Camphen* und umgekehrt der *Camphene in Campher*. (Vgl. die kurze Notiz C.-Bl. 1875. 245.) Um die erste Umwandlung auszuführen, wurde zuerst der Campher $C_{10}H_{16}O$ in Borneol $C_{10}H_{18}O$ nach dem Verfahren von Baubigny umgewandelt. Das Rotationsvermögen des letzteren war nur $[\alpha]D = +2{,}6°$, obwohl der Campher, aus dem es entstanden war, sein normales Rotationsvermögen besass. Durch Erhitzen auf 100° mit rauchender Chlorwasserstoffsäure wurde das Borneol in $C_{10}H_{18}HCl$, welches gar kein Rotationsvermögen besass, umgewandelt. Der modificirende Einfluss der Salzsäure hatte diese Aenderung bewirkt. Das salzs. Borneol erinnert durch sein Aussehen und seine sonstigen Eigenschaften an die Chlorhydrate des Camphens. Es schmilzt in Chlorwasserstoffgas bei 145°, giebt, obwohl langsam, einen Theil seines Chlorwasserstoffes an kaltes Wasser ab; durch Wasser von 100° wird es unter Regeneration von Camphen $C_{10}H_{16}$ rasch zersetzt, welche Verbindung Vf. *Borneocamphen* nennt. Die Bildung desselben geht leicht von Statten, wenn man das salzs. Borneol in einem Autoclaven mit überschüssigem alkoholischen Kali 70 Stunden lang auf 180° erhitzt. Durch Zusatz von Wasser wird der Kohlenwasserstoff gefällt. Man wäscht ihn, fractionirt, presst ab, um die letzten Spuren öliger Körper zu entfernen und erhält so 50 p. c. von dem angewendeten Chlorhydrate. Das Borneocamphen ist ein krystallinischer Körper, schmilzt bei 47° und siedet bei 157° (corr.). Er giebt mit Salzsäure Borneocamphenchlorhydrat, welches die charakteristischen Eigenschaften der Camphenchlorhydrate besitzt und in Chlorwasserstoffgas bei 145° schmilzt. Die Reactionen, welche den beschriebenen Umwandlungen entsprechen, sind folgende:

$$C_{10}H_{16}O + H_2 = C_{10}H_{18}O;\ C_{10}H_{16}O + HCl = C_{10}H_{17}HCl + H_2O;$$
$$C_{10}H_{17}HCl + KOH = C_{10}H_{16} + KCl + H_2O.$$

Die oben genannte umgekehrte Transformation wurde in folgender Weise bewirkt. Actives linksdrehendes Camphen aus französ. Terpentinöl wurde durch verdünnte Chromsäuremischung oxydirt, wobei die Schwefelsäure indess in einer zur Sättigung des entstehenden Oxydes ungenügenden Menge angewendet wurde. Man erhitzte das Gemisch in einem Kolben mit Rückflusskühler, und nach einigen Stunden zeigten sich bereits Krystalle von Campher an den weniger heissen Theilen des Apparates. Nach 15—16 Stunden war der Process beendigt und man leitete einen Strom von Wasserdampf durch den Kolben, mit welchem der Campher zugleich mit der bei der Oxydation entstehenden Essigsäure entwich. Das Destillationsproduct wurde mit einer alkalischen Lösung gewaschen, mehrere Male fractionirt und jedes Mal die Antheile gesammelt, welche bei 204° in der Retorte blieben. Das unangriffene Camphen concentrirte sich in den flüchtigsten Antheilen des Destillates. Die bei 100° sublimirten Rückstände von der Destillation bilden den gesuchten Campher. Wenn er noch Spuren Camphen enthält, so wird er von Neuen durch Sublimation fractionirt; enthält er ölige Körper von höherem Siedepunkte, so reinigt man ihn durch Auflösen in Salpetersäure, Fällen mit Wasser und Sublimiren. Der so gereinigte Körper besitzt den durchdringenden Geruch und das Aussehen des Camphers, schmilzt bei 172° (corr.): Rotationsvermögen $[\alpha]D = -13{,}7°$. Vf. hat ferner den so gewonnenen Campher auf bekannte Weise in Camphersäure umgewandelt, welche nach mehreren Krystallisationen bei 197—198° (corr.) schmolz und das Rotationsvermögen $[\alpha]D = -6{,}5°$ zeigte. Der Schmelzp. der Camphersäure aus Laurineencampher liegt nach des Vf's Beobachtungen bei 187° (corr.). (C. r. **80.** 1381.)

**Berthelot,** Ueber die *Synthese der Campher* durch Oxydation der Camphene. Vf. hebt hervor, dass er durch seine früheren Versuche bereits alle Thatsachen, welche zur Synthese des Camphers führen, festgestellt habe. (C. r. **80.** 1425.)

**C. Bouchardat,** Ueber die *Synthese eines Terpilens oder Camphenkohlenwasserstoffs*. Vf. schloss Isopren (Destillationsproduct des Kautschuks: Williams) mit Kohlensäure in Röhren ein und erhitzte 10 Stunden lang auf 280—290°. Das Product war dickflüssig, klebrig geworden und siedete nicht mehr constant bei 38°. Bei der Destillation konnte man drei Substanzen daraus abscheiden: 1. eine gewisse Menge des ursprünglichen unveränderten Kohlenwasserstoffs, 2. einen flüchtigen Kohlenwasserstoff zwischen 170 und 185°, 3. Condensationsproducte mit höheren Siedepunkten. Vf. hat namentlich das zweite Product studirt. Der grösste Theil desselben geht zwischen 176 und 187° über. Es riecht nicht mehr knoblauchartig wie das Isopren, sondern angenehm, intensiv citronenartig, ähnlich wie das Isoterebenthen oder das durch Wärme modificirte Terpentinöl; sein spec. Gewicht ist 0,866 bei 0° und 0,854 bei 21°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_8$. Der Körper verändert sich rasch an der Luft, indem er Sauerstoff absorbirt wie die Terebenthene; er besitzt kein Rotationsvermögen; mit Chlorwasserstoffsäure verbindet er sich direct in ätherischer Lösung; nach Verdampfung des Aethers bei 20—22° bleibt ein öliger Körper übrig, welcher reichliche Mengen Chlor enthält und ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Substanzen ist. Vf. hat diese Producte im Vacuum bei 100 Mm. Druck destillirt und zuerst eine Fraction erhalten, welche in einer Kältemischung noch flüssig blieb und unter dem angegebenen Drucke bei 145° siedet; die Zusammensetzung ist $C_{20}H_{18}HCl$.

Nachdem dieser Theil des Destillates übergegangen ist, steigt der Siedep. auf 175–180° u. bleibt stationär. Dabei tritt eine theilweise Zersetzung unter Chlorwasserstoffentwickelung ein. Wenn man jetzt die Destillation unterbricht, so bleibt in der Retorte ein Rückstand, welcher bei mittlerer Lufttemperatur (20°) flüssig bleibt, aber in einer Kältemischung von — 10° vollkommen erstarrt. Durch Abpressen bei niedriger Temperatur trennt man die Krystalle, welche sich aus Aether umkrystallisiren lassen und alle Eigenschaften des Terpilenchlorhydrates besitzen. Sie schmelzen bei + 49,5° und erstarren wieder bei 43°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{16},2HCl$. Sie sind jedenfalls identisch mit dem genannten Chlorhydrate, wie sich durch eine directe Vergleichung ergeben hat. (C. r. **80**. 1446.)

**Th. Barbier**, Ueber das *Fluoren* und den *Fluorenalkohol*. In einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1875. 34) hat Vf. durch Umwandlung des Fluorens, $C_{24}H_8,C_2H_2$, in Diphenylencarbonyl, $C_{24}H_8C_2O_2$, die Reactionen dieses Kohlenwasserstoffes zum Phenanthren und Diphenylen dargethan. Er hat überdies gezeigt, dass das Diphenylencarbonyl und die Diphenylforminsäure, $C_{24}H_8,C_2H_2O_4$, als unmittelbare Abkömmlinge des Fluorens zu betrachten sind, welche wiederum den Ausgangspunkt einer Reihe neuer Körper bilden, unter denen der *Fluorenalkohol*, $C_{26}H_8(H_2O_2)$ zu erwähnen ist. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Diphenylencarbonyl in alkoholischer Lösung. Das Reactionsproduct wird gewaschen, getrocknet und in siedendem Benzin gelöst, woraus es sich beim Abkühlen in hexagonalen Tafeln abscheidet. Dieser Alkohol schmilzt bei 153° und geht durch Einwirkung von Chromsäuremischung in Diphenylencarbonyl über. Seine Entstehung wird durch die Gleichung

$$C_{24}H_8C_2O_2 + H_2 = C_{24}H_8C_2(H_2O_2) = C_{26}H_8(H_2O_2),$$

ausgedrückt. Erhitzt man ihn einige Zeit lang über seinen Schmelzpunkt, so verliert er Wasser und giebt eine harzige, bei 290° schmelzende Substanz, *Fluorenäther*, $C_{26}H_8(C_{26}H_{10}O_2)$. Derselbe Körper entsteht auch, wenn man den Alkohol mit wasserfreier Essigsäure auf 150—160° erhitzt. Die Säure wirkt hierbei nur entwässernd und es bildet sich kein Essigäther. *Fluorenessigäther*, $C_{26}H_8(C_4H_4O_4)$, wird durch Erhitzen von Fluorenalkohol mit wasserfreier Essigsäure auf 100° erhalten nach:

$$C_{26}H_8(H_2O_2) + C_4H_4O_4 = C_{26}H_8(C_4H_4O_4) + H_2O_2.$$

Dasselbe krystallisirt in rhombischen, bei 75° schmelzenden Tafeln und giebt mit Barytwasser auf 150° erhitzt essigs. Baryt. (C. r. **80**. 1396.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**P. Bert**, Ueber den *Einfluss der comprimirten Luft auf die Gährungserscheinungen*. Vf. hat verschiedene Versuchsreihen ausgeführt, welche zu folgenden Resultaten geführt haben. Sauerstoff unter starker Compression verhindert den Eintritt der eigentlichen Gährung, welche auch nach Wiederherstellung des Normaldruckes nicht wieder erfolgt; durch comprimirten Sauerstoff werden demnach die Fermente getödtet. Dagegen wird die Wirkung der ungeformten (diastasischen) Fermente davon nicht beeinflusst. Dieses verschiedene Verhalten scheint verschiedene Anwendungen in Aussicht zu stellen. Zuvörderst lassen sich in comprimirtem Sauerstoffe gewisse Fermente mit unveränderter Wirksamkeit aufbewahren, sodann dürfte es möglich sein zu entscheiden, ob gewisse Ansteckungsstoffe, z. B. brandiges Blut, pathologische Flüssigkeiten, Gifte etc., ihre Wirkung organisirten oder nicht geformten Fermenten verdanken. (C. r. **80**. 1579.)

**A. Baudrimont**, Untersuchungen über die *Schleimgährung*. Vf. hatte Gelegenheit, einen krystallisirten Zucker, welcher von Isle de Bourbon kam, zu untersuchen, und dabei folgende Beobachtungen zu machen. 100 Grm. desselben wurden in destillirtem Wasser gelöst und waren schon nach 24 Stunden in eine dickschleimige Flüssigkeit übergegangen. Nach weiteren 24 Stunden schien sich die Consistenz nicht weiter zu verändern. Es wurde hierauf Alkohol zugesetzt, wodurch sich die Flüssigkeit trübte und einen Niederschlag gab. Die alkoholische Lösung enthielt noch Zucker. Sie wurde decantirt und filtrirt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet, während man die Lösung im Wasserbade eindampfte. Aus letzterer schieden sich reichliche Mengen von Zucker in durchsichtigen schwach bräunlich gefärbten Krystallen aus, ohne dass man danach eine andere Substanz nachweisen konnte. Diese Thatsache ist deshalb bemerkenswerth, weil sie zeigt, dass der Zucker selbst durch den Process der Schleimgährung nicht verändert war. Derselbe Versuch wurde nochmals wiederholt mit der Abänderung, dass man die alkoholische Zuckerlösung vor dem Eindampfen mit Thierkohle entfärbte; sie gab in diesem Falle absolut farblose prächtige Krystalle von reinem Zucker, in welchem durchaus keine Spur eines fremden Körpers nachgewiesen werden konnte. Man darf aus diesen Versuchen schliessen, dass die Schleimgährung nicht von einer Veränderung des Zuckers, sondern von dem darin enthaltenen eigenthümlichen Ferment herrührt. Die Menge desselben war aber zu gering, um seine Natur zu bestimmen. Es hinterliess beim Verbrennen 0,5 p. c. Asche, welche in Salpetersäure gelöst einen sehr unbedeutenden, wahrscheinlich

aus Kieselsäure bestehenden Rückstand ergab. Der Stickstoffgehalt des Fermentes betrug 5,5 p. c. Dasselbe gehört demnach zu der Classe der stickstoffhaltigen Fermente, ist aber bedeutend stickstoffärmer als die Eiweisskörper, welche wohl als die Quelle der meisten bekannten Fermente anzusehen sind. Vf. hat verschiedene Zuckersorten auf Stickstoff geprüft; dabei fand sich, dass Rübenzuckerraffinade aus Nordfrankreich keine Spur von Stickstoff enthielt; dagegen waren die Rohzucker immer stickstoffhaltig, besonders die von Isle de Bourbon, welche einen Gehalt bis zu 0,25 p. c. zeigten. Dies entspricht einer Fermentmenge von 4,5 p. c. (C. r. **80**. 1253.)

**A. Müntz**, Ueber die *chemischen und physiologischen Fermente*. Der Unterschied, welcher zwischen den lebenden (organisirten) und den sogen. ungeformten Fermenten besteht, ist seit längerer Zeit bekannt. Dumas hat für die letzteren den Namen „reproductionsunfähige Fermente" eingeführt. Es ist oft nicht leicht, bei gewissen Gährungsprocessen zu entscheiden, ob die Mitwirkung organisirter Wesen dazu nöthig ist oder nicht. Ein Unterschied für diese beiden Fermentarten besteht darin, dass die organisirten das Maximum ihrer Wirksamkeit zwischen 25 und 40° entwickeln, während im Allgemeinen die ungeformten Fermente ein solches Maximum bei Temperaturen erreichen, welche beträchlich über derjenigen liegt, welche für die lebenden Wesen die günstigste ist. Vf. hat in dem Chloroform ein neues Unterscheidungsmittel dieser beiden Arten von Gährung aufgefunden. Dasselbe verhindert jede Gährung, die durch lebende Wesen erregt wird und ist gänzlich ohne Einfluss auf die durch ungeformte Fermente hervorgerufene. Dies wird durch folgende Versuche bestätigt: 1. 200 C.-C. Milch wurden mit 5 C.-C. Chloroform versetzt und blieben 4 Monate unverändert. Die Butter war zum Theil im Chloroform aufgelöst worden. 2. 200 C.-C. frischer Urin, mit 2 C.-C. Chloroform gemischt, blieb 2 Monate lang bei 25—30° unverändert, ohne in ammoniakalische Gährung überzugehen; auch hier hatte sich kein Organismus entwickelt. 3. 10 Grm. Rohrzucker in 200 C.-C. Wasser gelöst, mit Kreide, altem Käse und 3 C.-C. Chloroform versetzt, gingen während 2 voller Monate nicht in Milchsäuregährung über; lebende Organismen wurden auch hier nicht beobachtet. 4. Fleisch, Gelatine, Stärkekleister und andere sehr veränderliche Substanzen hielten sich bei Gegenwart von Wasser und einer geringen Menge Chloroform 3 Monate lang selbst bei 30° ganz unverändert; weder pflanzliche noch thierische Organismen waren in der Flüssigkeit entstanden. 5. Die alkoholische Gährung einer mit Bierhefe versetzten Zuckerlösung wurde durch einen Zusatz von Chloroform vollständig aufgehoben. — Andere Resultate dagegen gaben die folgenden Versuche, 1. 2 Grm. getrocknetes Malz, welches ungefähr 0,05 Grm. Zucker enthielt, wurden mit 40 C.-C. Wasser und 5 C.-C. Chloroform versetzt; nach 50 Stunden hatten sich 0,52 Grm. Zucker gebildet, und bei einem Parallelversuche, der ohne Chloroform ausgeführt wurde, waren in derselben Zeit 0,54 Grm. Zucker entstanden. 2. 10 Grm. zerquetschte Bittermandeln, welche 0,006 Grm. Cyanwasserstoffsäure enthielten, wurden mit 300 C.-C. Wasser und 5 C.-C. Chloroform angerührt. Nach 70 Stunden waren 0,032 Grm. Cyanwasserstoffsäure entstanden, während ein Parallelversuch ohne Chloroform ebenfalls 0,032 Grm. Säure ergab. 3. Eine dünne Lösung von Stärkekleister, die in 100 C.-C. ungefähr 0,015 Grm. Traubenzucker enthielt, wurde mit Speichel und einer reichlichen Menge Chloroform versetzt. Nach 15 Stunden enthielten 100 C.-C. 0,120 Grm. Zucker und dieselbe Lösung ohne Chloroform in der gleichen Zeit in 100 C.-C. 0,110 Grm. Zucker. 4. Senfmehl, welches nur Spuren von flüchtigem Oel enthielt, wurde mit Wasser und Chloroform gemischt und entwickelte bald einen ebenso starken Geruch nach Senföl, wie eine andere Probe des Mehles, die nur mit reinem Wasser angerührt war. 5. 100 C.-C. einer 5 proc. Rohrzuckerlösung, welche im Saccharimeter 30° nach rechts zeigte, wurden mit 3 Grm. Hefe und 5 Tropfen Chloroform versetzt; ohne eine Spur Kohlensäure zu entwickeln, war der Zucker nach Verlauf von 48 Stunden vollständig invertirt, denn das Saccharimeter zeigte nach dieser Zeit 9,5° nach rechts. Bei diesem Versuche hat die Hefe demnach eine chemische Wirkung, welche sie einer in ihr enthaltenen löslichen Substanz verdankt, die grosse Analogie mit Diastase besitzt, hervorgebracht; die alkoholische Gährung dagegen, welche ein physiologischer Act ist, war vollständig unterdrückt. (C. r. **80**. 1250.)

**P. Champion** und **H. Pellet**, *chemische Aequivalenz der alkalischen Mineralbestandtheile in den Pflanzen*. (C. r. **80**. 1588.)

**Schützenberger**, Untersuchungen über das *Albumin und die Proteinkörper*. 2. Abhandlung. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **24**. 2; Ber. chem. Ges. **8**. 826.)

**A. Gautier**, Ueber die *Coagulation des Blutes*. Versetzt man frisches Blut mit einer solchen Menge Chlornatriumlösung, dass die Flüssigkeit 4 p. c. NaCl enthält, so hat das Blut seine Coagulationsfähigkeit verloren; man kann es filtriren und auf diese Weise ein farbloses Plasma erhalten. Dieses Plasma coagulirt, wenn man es mit soviel Wasser verdünnt, dass die Lösung nur noch 1 p. c. NaCl enthält. Das Plasma, welches 4 p. c. NaCl enthält, kann im luftverdünnten Raume eingetrocknet und der vollkommen trockene Rückstand fein gepulvert oder auf 100° erhitzt werden, ohne dass er seine Löslichkeit einbüsst; wird diese Lösung hinreichend verdünnt, so tritt Coagulation ein. Das Plasma, welches 4 p. c.

Na enthält, coagulirt auch nicht, wenn man es mit Kohlensäure sättigt. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **23**. 482; Ber. chem. Ges. **8**. 700; ausführlich: Bull. etc. **23**. 530.)

**Pabst**, Analyse des *Harns eines an Leukocythamie Erkrankten*. Der feste Rückstand des Harns betrug nur etwa die Hälfte von dem des normalen. 1 Lit. enthielt 16—20 Grm. Harnstoff, 1—1,2 Grm. Harnsäure, Stickstoff im Ganzen 8,4 Grm., phosphorige Säure 1,8 Grm.; Chlornatrium variirte zwischen 4 und 12 Grm. Im normalen Harne beträgt der Phosphorsäuregehalt 3 Grm. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **23**. 481.)

## 7. Analytische Chemie.

**M. Buchner**, Zur *Ausmittelung des Phosphors in gerichtlichen Fällen*. Um bei der Destillation breiartiger Massen im Mitscherlich'schen Apparat das heftige Stossen zu vermeiden, hat Vf. die Destillation mittels Wasserdampf ausgeführt, indem er den Dampf in einem als Dampfkessel verwendeten Papin'schen Topfe entwickelte und in das im Destillationskolben befindliche Untersuchungsobject (Milch) leitete. Die Destillation wurde 11 Stunden lang fortgesetzt; es liess sich hierbei auch durch Regulirung des Dampfstromes das Volum der Flüssigkeit im Kolben gleich erhalten, so dass sich die abdestillirende Flüssigkeit durch Dampfcondensation fortwährend ersetzt. Man konnte so in 11 Stunden 2½ Lit. Destillat gewinnen, welches den Phosphor grösstentheils in Substanz, theils auch als phosphorige Säure enthielt. Selbstverständlich lässt sich vorher die Luft aus dem ganzen Apparate durch Kohlensäure verdrängen, indem man durch das Ventil des Dampfapparates Kohlensäure einleitet: bei etwaiger Unterbrechung der Operation lässt sich wieder in gleicher Weise Kohlensäure einleiten, um eine Oxydation zu verhindern. — Ein ähnlicher Uebelstand tritt bei der *Darstellung der Blausäure* auf; Vf. hat dieses Verfahren auch geprüft und bei Anwendung von etwas concentrirterer Schwefelsäure, ohne dass das lästige Stossen eingetreten wäre, nahezu die berechnete Menge von Blausäure erhalten. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 165.)

**C. Saint-Pierre** und **G. Jeannel**, Ueber eine *Reaction des Schwefelkohlenstoffs. Umwandlung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelcyanwasserstoffsäure*. Das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs und der schwefelkohlenstoffs. Salze im Erdreich besitzt jetzt in Bezug auf die gegen Phylloxera angewendeten Mittel ein gewisses Interesse. Bei seiner Beschäftigung mit diesem Gegenstande stiess Vf. auf die Schwierigkeit, die sich der Auffindung des Schwefelkohlenstoffs im Boden entgegenstellte. Zwar ist der Geruch desselben charakteristisch, doch ist das ja immer nur ein sehr unsicheres Erkennungsmittel. Vf. hat gefunden, dass sich der Schwefelkohlenstoff auf verschiedene Weise in Rhodanwasserstoffsäure umwandelt, und zwar durch Erhitzen 1. mit Ammoniak, 2. mit salpeters. Ammoniak oder Kali, 3. mit salpeters. Ammoniak und Schwefelkalium. Die Gegenwart der letzteren Säure ist leicht durch ein Eisensalz darzuthun. (C. r. **80**. 1311.)

**Cl. Winkler**, Ueber die *Trennung des Zinns vom Antimon und Arsen*. Nachdem Vf. die Grund legenden Versuche für seine Methode beschrieben, fasst er die Ausführung folgendermassen zusammen: Bildet das Untersuchungsobject eine Legirung, so löst man diese nach hinlänglicher Zerkleinerung in einem Gemisch von 4 Thln. Salzsäure, 1 Thl. Salpetersäure und 5 Thln. Wasser unter Hinzufügung einer hinlänglichen Menge Weinsäure auf und erhält dadurch eine klare Lösung, die sich, ohne sich zu trüben, verdünnen lässt und dann der nachstehenden Weiterbehandlung unterworfen werden kann. Weit häufiger aber kommt es vor, dass gedachte Elemente im Laufe der Analyse als Schwefelverbindungen zur Abscheidung gelangen. In solchem Falle sammelt man diese auf einem Filter und löst sie nach erfolgtem Auswaschen auf diesem in verdünnter Kalilauge. In das Filtrat leitet man, nachdem man es mit Weinsäure versetzt hat, Chlor ein, oder man fügt soviel Brom zu, dass dieses schliesslich schwach vorwaltet. Hierauf neutralisirt man die Flüssigkeit mit Salzsäure. In der einen, wie in der anderen Lösung befinden sich nun Zinn, Arsen und Antimon im Zustande der höchsten Oxydation und man kann zu ihrer Trennung schreiten. Zu dem Ende bringt man die Lösung in ein Becherglas, verdünnt auf 300 bis 400 C.-C., setzt soviel einer Chlorcalciumlösung von bekanntem Gehalte zu, dass der hinterher daraus gefällte kohlensaure Kalk das vorhandene Zinn um ungefähr das Fünfzehnfache an Gewicht übersteigt, neutralisirt mit Kaliumcarbonat, fügt Cyankalium zu und versetzt hierauf die Flüssigkeit mit einem kleinen Ueberschusse an unterchlorigsaurem Kalium, so dass der vorhandene Kalk zur vollkommenen Ausfällung gelangt. Nun erhitzt man zum beginnenden Kochen, wobei der Niederschlag eine ausserordentliche Volumenverminderung erleidet und sich in dichtes, körniges Calciumcarbonat verwandelt. Nach dem Abklären, welches in wenigen Minuten erfolgt ist, giesst man, ohne den Niederschlag aufzurühren, die Flüssigkeit durch ein Filter, behandelt den Niederschlag mit heissem Wasser, womit man ihn einmal aufkocht, lässt abermals absitzen und giesst nun auch diese erste Waschflüssigkeit durch das Filter ab. Auf diese Weise hat man sich der Hauptmenge des Antimons entledigt. Den im Becherglase verbliebenen Niederschlag löst man jetzt in wenig concentrirter Salzsäure, setzt noch etwas Weinsäure zu, neutralisirt

wiederum mit Kaliumcarbonat und fällt zum zweiten Male mit Cyankalium. Nach abermaligem Kochen setzt man die Filtration durch das erste Filter fort, giebt dann nacheinander drei frische Wasseraufgüsse, bei deren jedem das Ganze auf's Neue zum Kochen erhitzt werden muss und bringt schliesslich den Niederschlag auf's Filter, wo man das Auswaschen vervollständigt. Man hat jetzt alles vorhanden gewesene Arsen und Antimon im Filtrat, alles Zinn neben einem beträchtlichen Ueberschuss von Calciumcarbonat im Niederschlag. Diesen trocknet man, verbrennt das Filter, bringt Alles in einen Porzellantiegel und erhitzt über einem Maste'schen Brenner zum heftigen Glühen. Man erhält dabei ein Gemenge von Aetzkalk, Caliumcarbonat und Zinnoxyd, welches letztere nun nicht allein eine Verdichtung erlitten hat, sondern auch in den unlöslichen Zustand übergegangen ist. um ihm dem beigemengten Kalk zu entziehen, bringt man den geglühten Niederschlag in ein kleines Becherglas, befeuchtet ihn mit Wasser und übergiesst ihn hierauf mit verdünnter Salpetersäure. In wenigen Minuten ist aller Kalk in Lösung gegangen, während das Zinnoxyd sich am Boden des Glases als gelblichweisses Pulver ablagert. Man sammelt es auf einem kleinen Filter und unterwirft es nach erfolgtem Auswaschen einer nochmaligen Glühung, worauf es gewogen wird. Aus dem Filtrat fällt man Arsen und Antimon zweckmässig durch Schwefelwasserstoff und verfährt dann behufs der Trennung der erhaltenen Sulphide nach einer der bekannten Methoden. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 156.)

**L. Kastner**, Ueber die *quantitative Bestimmung des Tellurs* durch Trauben- und Invert-Zucker. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 142.)

**Brücke**, Ueber eine Art, die *Böttcher'sche Zuckerprobe* anzustellen. Sie besteht darin, dass man aus der zu untersuchenden Flüssigkeit die Substanzen, welche Veranlassung zur Bildung von Schwefelwismuth geben können, mittels Jodwismuthkalium ausfällt. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit Kali im Ueberschusse und kocht. (Wien. Anz. 1875. 138.)

**R. Fresenius**, Zur *Bestimmung der Essigsäure im holzessigsauren Kalk*. Diese vom Vf. früher angegebene Methode besteht darin, dass man den aus rohem oder rectificirtem Holzessig dargestellten essigs. Kalk mit Wasser und Phosphorsäure zusammenbringt und destillirt. Hierbei erwächst die Unbequemlichkeit, dass man öfter Wasser nachfüllen muss Um dies zu umgehen, hat Vf. einen geeigneten Apparat construirt, mit welchem die Destillation unter Mitwirkung von Wasserdampf ausgeführt werden kann. Er beschreibt den Apparat und erläutert ihn durch eine Abbildung. (Ztsch. anal. Chem. **14**. 172.)

**C. Nicol**, Beitrag zur *Bestimmung des Rohrzuckers* mittels Fehling'scher Lösung Vf. berichtet über Versuche, welche er angestellt hat, um die Bedingungen festzustellen, unter denen Rohrzucker durch Kochen mit Säuren in offenen Gefässen vollständig invertirt wird. (Ztschr. anal. Chem. **14**. 177.)

## 8. Technische Chemie.

**Michelet** und **Thibault**, *Fabrikmässige Darstellung des Superphosphates*. Ausführliche Mittheilung mit Abbildung. (Bull. de la soc. d'enc. [3] **2**. 228; C.-Bl. 1875 410.)

**A. Eilers**, Amerikanische Methode der *Zink-Silber-Blei-Legirung-Destillation* bei der Entsilberung des Bleies. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **34**. 235.)

**Boussingault**, Untersuchungen über die *Umwandlung des Stabeisens in Stahl*. (Pol. J. **216**. 420.)

**H. Diamond**, *Photographisches Druckverfahren ohne Silbersalze*. Vf. veröffentlicht folgendes Verfahren: Lösung Nr. 1: 14 Thle. salpeters. Uranoxyd, 2 Thle. salpetersaures Kupferoxyd und 100 Thle. Wasser. In diese Lösung taucht man (im dunklen Zimmer gutes gewöhnliches Papier, am besten mit Gelatine geleimtes. Zwei Minuten genügen. Man lässt trocknen. Das Papier bleibt lange brauchbar. Es ist ebenso empfindlich, wie gesilbertes Albuminpapier. In 10 Minuten erhält man von einem gewöhnlichen Negativ einen guten Abdruck. Man bemerkt darauf, wenn es aus dem Copierrahmen kommt, nur ein schwaches Bild. Man entwickelt es durch Eintauchen in Lösung Nr. 2: 1 Thl rothes Blutlaugensalz und 40 Thle. Wasser. Das Bild erscheint in rothbrauner Farbe von saftigem Ton. Wenn die Belichtungszeit richtig getroffen ist, sieht man das Bild in der Durchsicht ebenso kräftig wie bei reflectirtem Lichte. Man wischt, bis die weissen Partien klar geworden sind. Wenn man das Papier nicht genügend vor Licht geschützt hat, ist es schwer, die löslichen Salze durch Auswaschen zu entfernen. Durch andere Lösungen erhält man verschiedene Töne, z. B. durch Chlorplatin einen warmschwarzen Ton. (Phot. Arch. **16**. 119.)

**C. H. Viedt**, Ueber *schwarze Schreibtinten*: 1. Galläpfeltinten. (Pol. J. **216**. 453)

# Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure und anderer aromatischer Säuren,

von

Ernst von Meyer und H. Kolbe.

Im Anschlusse an unsere früheren Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure (C.-Bl. 1874. 633; 1875. 169), bei denen einige theoretisch wie praktisch interessante Fragen theils unvollständig behandelt, theils gar nicht in Betracht gezogen sind, haben wir durch eine Reihe neuer Versuche festzustellen gesucht, in welchem Maasse die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure zunimmt, wenn dieselbe in einem gegebenen constanten Volumen einer mit Hefe versetzten Zuckerlösung vermehrt wird.

Aus Neubauer's mit Weinmost angestellten ergebnissreichen Untersuchungen (C.-Bl. 1875. 154. 504) scheint hervorzugehen, dass die Menge der durch Salicylsäure getödteten Hefezellen der dem Moste zugefügten Menge Salicylsäure direct proportional ist. Unsere in ähnlicher Richtung angestellten Versuche haben indessen ergeben, dass eine solche Proportionalität nur innerhalb gewisser Grenzen Statt hat.

Zu den nachstehend beschriebenen Gährungsversuchen diente in der Regel eine 12 procentige Traubenzuckerlösung (unter „Zuckerlösung" ist immer eine solche von 12 p. c. Zuckergehalt verstanden). Zu je einem Liter dieser Lösung wurden verschiedene Gewichtsmengen Salicylsäure (jedes Mal zuvor in wenig heissem Wasser gelöst) und verschiedene Mengen frischer Bierhefe hinzugefügt, um so bei der normalen Gährungstemperatur in dem (C.-Bl. 1875. 169) beschriebenen Apparate die Menge Salicylsäure annähernd festzustellen, welche genügt, die Hefe gerade noch unwirksam zu machen, und so die Grenzen zu finden, mit deren Ueberschreitung in den Versuchsflüssigkeiten Gährung begann. Diese Grenzwerthe schwanken natürlich, obwohl nicht beträchtlich, infolge der wechselnden ungleichen Beschaffenheit der Hefe, welche ein und derselben hiesigen Brauerei entnommen sind, und welche wir, wie früher, der Güte des Hrn. Braumeisters Brünings verdanken.

Versuch 1. — Versuchsflüssigkeit: { 1 Liter Zuckerlösung / 0,25 Grm. Salicylsäure

3 Grm. Hefe bewirkten in derselben eine schwache Gährung, ebenso 2 Grm. Hefe, die der gleichen Versuchsflüssigkeit zugesetzt waren. Dagegen trat keine Gährung ein, als eine dritte Menge jener Lösung mit nur 1 Grm. Hefe vermischt war. — Der letzte Versuch wurde mit einer 6 procentigen Zuckerlösung wiederholt. 1 Liter derselben mit 0,25 Grm. Salicylsäure und mit 1 Grm. Hefe versetzt zeigte keine Gährungserscheinung.

Demnach sind 0,25 Grm. Salicylsäure im Stande, 1 Grm. Bierhefe in einem Liter sowohl 12, wie auch 6 procentiger Zuckerlösung zu tödten, aber nicht 2 Grm. davon unwirksam zu machen.

Versuch 2. — Versuchsflüssigkeit: { 1 Liter Zuckerlösung / 0,4 Grm. Salicylsäure

Die Maximalmenge Hefe, welche jener Lösung zugesetzt werden konnte, ohne Gährung zu bewirken, welche also durch 0,4 Grm. Salicylsäure getödtet wurde, betrug in 2 Versuchen 4 Grm. Dagegen kam eine gleiche Zuckerlösung in schwache, aber deutlich wahrnehmbare Gährung, als ihr 5 Grm. Hefe zugefügt wurden.

Versuch 3. — Versuchsflüssigkeit: { 1 Lit. Zuckerlösung / 0,5 Grm. Salicylsäure

Zusatz von 15 Grm. Hefe erzeugte sehr schwache Gährung, welche schon nach kürzester Zeit aufhörte, wogegen 20 Grm. derselben Hefe in einer gleichen Lösung lebhafte Gährung hervorriefen. Die Grenze, bei welcher 0,5 Grm. Salicylsäure die Wirkung der Hefe gänzlich aufzuheben vermag, liegt demnach jedenfalls nahe unterhalb des ersteren Werthes (15 Grm. Hefe).

Versuch 4. — Versuchsflüssigkeit: { 1 Lit. Zuckerlösung / 0,6 Grm. Salicylsäure

25 Grm. Hefe erregten keine, 35 Grm. derselben Hefe ziemlich starke Gährung. Durch 0,6 Grm. Salicylsäure wird demnach eine zwischen beiden Grenzen liegende Hefenmenge unwirksam gemacht.

Versuch 5. — Versuchsflüssigkeit: { 1 Lit. Zuckerlösung / 0,75 Grm. Salicylsäure

50 Grm. Hefe bewirkten keine Gährung, die Flüssigkeit blieb zwar trübe, doch fand Gasentwickelung absolut nicht Statt. Die gleiche Lösung wurde aber durch 60 Grm. Hefe in deutliche Gährung versetzt. Ebenso verhielt sich 0,75 Grm. Salicylsäure derselben Hefenmenge gegenüber in einer 6 procentigen Zuckerlösung.

Folgende Zusammenstellung der durch obige Versuche ermittelten Werthe veranschaulicht am besten die Verhältnisse der Mengen Salicylsäure und der Maximalmengen Hefe, die in 1 Liter Zuckerlösung durch jene unwirksam gemacht werden.

| | A. Salicylsäure. | B. Hefe. | C. Quotient B : A. |
|---|---|---|---|
| Versuch 1. | 0,25 Grm. | 1 Grm. | 4 |
| Versuch 2. | 0,40 „ | 4 „ | 10 |
| Versuch 3. | 0,50 „ | 15 „ | 30 |
| Versuch 4. | 0,60 „ | ca. 30 „ | 50 |
| Versuch 5. | 0,75 „ | ca. 55 „ | 75 |

Die unter C aufgeführten Werthe geben an, das Wievielfache der Hefe von dem Gewichte der vorhandenen Salicylsäure getödtet wird. Fände eine mit der Menge der letzteren direct proportional zunehmende Wirkung auf die Hefe Statt, so würde man, ausgehend von dem Versuche 1, für die Columne B die Verhältnisszahlen 1:1,6:2:2,4:3 berechnen, die sehr weit hinter den gefundenen Werthen zurückbleiben.

Versucht man die Verhältnisse zwischen den verschiedenen Mengen Salicylsäure und den durch sie getödteten Hefenmengen graphisch darzustellen, dadurch, dass man die Werthe unter A (x) (welchen man der Deutlichkeit wegen nicht zu kleine Dimensionen giebt) auf der Abscissen-, die unter B (y) auf der Ordinaten-Achse abträgt, so erhält man eine Curve, welche von $x = 0{,}4$ an fast genau den Lauf einer sehr steil ansteigenden geraden Linie nimmt, wogegen sie für geringere Werthe von x nach dem Nullpunkte hin sanft abfällt.

Aus den Versuchen 1 bis 5 geht also hervor, dass innerhalb gewisser Grenzen (0,4—0,75 Grm. Salicylsäure pro Liter Zuckerlösung) die Wirkung der Salicylsäure mit ihrer Menge rapid wächst, wogegen bei Verminderung der Salicylsäure (unter 0,4 Grm.) ihre gährungshemmende Kraft sehr allmälig abnimmt. Würde letztere in demselben Verhältnisse sich vermindern, wie sie bei Anwendung von mehr als 0,4 Grm. Salicylsäure zunimmt, so würde, wie aus den Versuchen 2—5 leicht zu berechnen ist, bei Anwendung von etwa 0,36 Grm. Salicylsäure ihre Wirkung auf Null herabsinken, während in Wirklichkeit noch viel kleinere Mengen in deutlich nachweisbarem Maasse die Wirkung der Hefe hemmen. Neubauer hat in seiner ersten Abhandlung über die gährungshemmende Wirkung der Salicyls. (C.-Bl. 1875. 154) gezeigt, dass selbst 0,0055 Grm. Salicylsäure in einem Liter Most, also in ausserordentlich starker Verdünnung, noch die Gährung zu hemmen vermag.

Es schien uns von Interesse, zu wissen und durch besondere Versuche die Frage zu entscheiden, ob und welchen Einfluss auf die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure der Grad der Verdünnung ausübt, ob dieselbe Menge Salicylsäure, welche in einem Liter Zuckerlösung eine bestimmte Menge Hefe eben unwirksam zu machen fähig ist, die gleiche Wirkung auf die gleiche Hefenmenge zu äussern vermag, wenn beide in zwei oder mehr Liter Zuckerlösung einander begegnen.

Nach Versuch 3 werden 15 Grm. Hefe durch 0,5 Grm. Salicylsäure getödtet, wenn die Gesammtflüssigkeit ein Liter beträgt, gleichviel ob sie 12 oder 6 p. c. Zucker enthält.

Versuch 6. — Versuchsflüssigkeit: { 2 Lit. 6 proc. Zuckerlös. / 0,5 Grm. Salicylsäure / 15 Grm. Hefe.

Nach kurzer Zeit erfolgte deutliche Gährung. Die 0,5 Grm. Salicylsäure verhalten sich hier in den zwei Litern Zuckerlösung gegen die 15 Grm. Hefe ähnlich, wie dieselbe Gewichtsmenge Salicyls., d. i. 0,25 Grm. in ein Liter Zuckerlösung gegen die halbe Menge (7,5 Grm.) Hefe, worin nach Versuch 1 0,25 Grm. Salicylsäure schon 3 Grm. Hefe nicht zu tödten vermag.

Versuch 7. — Versuchsflüssigkeit: { 4 Lit. 6 proc. Zuckerlös. / 0,5 Grm. Salicylsäure / 5 Grm. Hefe

Diese Verhältnisse sind dieselben, wie wenn in ein Liter Zuckerlösung 0,125 Grm. Salicylsäure auf 1,25 Grm. Hefe wirken. Da nun nach Versuch 1 0,25 Grm. Salicylsäure kaum mehr als 1 Grm. Hefe zu tödten vermag, so ist zu erwarten, dass die halbe Gewichtsmenge Salicylsäure (0,125 Grm.) die Wirkung von 1,25 Grm. Hefe nicht vernichten kann. In der That trat in jener Mischung nach kurzer Zeit lebhafte Gährung ein.

Dieselbe Gewichtsmenge Salicylsäure (0,5 Grm.), welche in 1 Liter 6 procent. Zuckerlösung 15 Grm. Hefe unwirksam macht, vermag in 4 Lit. Zuckerlösung, also bei vierfacher Verdünnung, nicht den dritten Theil derselben Hefenmenge zu tödten.

Wir haben in dieser Richtung noch weitere Versuche angestellt. Wenn die Wirksamkeit der Salicylsäure in dem Maasse, wie Versuche 2—5 ergeben, mit der Menge derselben steigt, so darf man annehmen, dass 1 Grm. Salicylsäure in einem Liter 6- oder 12 procent. Zuckerlösung gegen 100 Grm. Hefe unwirksam macht. Wir haben nun statt 100 Grm. Hefe nur 30 Grm., zuletzt 10 Grm. Hefe mit je 1 Grm. Salicylsäure in verschiedener Verdünnung auf Zuckerlösungen reagiren lassen, mit folgenden Ergebnissen.

Versuch 8. — Versuchsflüssigkeit: { 1 Lit. 12 proc. Zuckerlös. / 1 Grm. Salicylsäure / 30 Grm. Hefe

Selbstverständlich trat absolut keine Gährung ein.

Versuch 9. — Versuchsflüssigkeit: { 4 Lit. 12 proc. Zuckerlös. / 1 Grm. Salicylsäure / 30 Grm. Hefe

Vers. 10. — Versuchsflüssigkeit: { 4 Lit. 3 proc. Zuckerlös. / 1 Grm. Salicylsäure / 30 Grm. Hefe

In beiden Fällen gerieth die Flüssigkeit in starke Gährung.

Vers. 11. — Versuchsflüssigkeit: { 4 Lit. 3 proc. Zuckerlös. / 1 Grm. Salicylsäure / 10 Grm. Hefe.

Auch hier trat deutliche Gährung ein. Die Wirkung der 10 Grm. Hefe in den 4 Lit. Zuckerlösung wurde durch das eine Gramm Salicylsäure ebenso wenig vernichtet, wie der vierte Theil jener Hefenmenge (2,5 Grm.) in einem Liter Gährungsflüssigkeit durch 0,25 Grm. Salicylsäure nicht unwirksam gemacht sein würde (vergl. Vers. 1).

Obige Versuche beweisen, dass die gährungshemmende Wirkung, welche eine bestimmte Menge Salicylsäure in einer Zuckerlösung auf eine bestimmte Menge Hefe ausübt, nicht in allen Fällen dieselbe ist, sondern dass sie wesentlich von dem Grade der Verdünnung der Gährungsflüssigkeit abhängt, während der Zuckergehalt der letzteren, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, keinen entscheidenden Einfluss übt.

Neubauer (C.-Bl. 1875. 509) hat gefunden, dass zur Unterdrückung einer bereits begonnenen lebhaften Gährung relativ grosse, und jedenfalls grössere Mengen Salicylsäure erforderlich sind, als genügen, um das Eintreten der Gährung von vornherein zu verhindern. Hierbei ist zu beachten, dass Neubauer mit Most gearbeitet hat, also mit einer Gährungsflüssigkeit, in welcher während der Gährung die Hefenmenge zunimmt, so dass, wenn die Gährung einige Zeit angedauert hat, die kleine Menge Salicylsäure, welche genügte, den anfänglichen Bestand von Hefe unwirksam

zu machen, bald nicht mehr hinreicht, um auch noch das Plus der neu gewachsenen Hefe zu tödten.

Anders gestalten sich deshalb die Erscheinungen, wenn man mit reiner Zuckerlösung, in welcher die Bedingungen zur Vermehrung der Hefe fehlen, und überhaupt in concentrirteren Lösungen operirt, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Versuch 12. — Zu 1 Lit. Zuckerlösung wurde 1 Grm. Hefe gesetzt, und nach begonnener Gährung eine lauwarme Lösung von 0,25 Grm. Salicylsäure hinzugefügt. Diese Menge Salicylsäure bewirkte nach kurzer Zeit völligen Stillstand der Gährung (vergl. Versuch 1).

Versuch 13. — In 1 Lit. Zuckerlösung wurden 15 Grm. Hefe eingerührt, und der Mischung, nachdem sie in lebhafte Gährung gerathen war, 0,5 Grm. Salicylsäure zugesetzt (vergl. Versuch 3). Nach etwa einer Stunde war keine Gasentwickelung mehr bemerkbar.

Versuch 14. — Als 1 Lit. Zuckerlösung nach Zusatz von 50 Grm. Hefe in Gährung gerathen war, und diese gährende Flüssigkeit dann mit 0,75 Grm. Salicylsäure versetzt wurde (vergl Versuch 5), hörte die Gährung nach $^1/_2$ Stunde ganz und gar auf.

Hieraus erhellt, dass unter obigen Bedingungen, wo die Menge der Hefe während des Gährprocesses sich nicht erheblich vermehrt, dieselbe Menge Salicylsäure, welche von vorn herein die Gährung hindert, dieselbe auch zu unterdrücken vermag, nachdem sie eingeleitet ist und eine Zeit lang angedauert hat.

Die wunderbare Eigenschaft der Salicylsäure, die Gährung erregende Wirkung der Hefe in Zuckerlösungen zu sistiren, regt die weitere Frage an, ob die durch die Berührung mit Salicylsäure inactiv gewordene Hefe nach sorgfältigem Auswaschen und nach so bewirkter vollständiger Entfernung noch adhärirender Salicylsäure dauernd ihre gährungserregende Kraft eingebüsst hat. Nachstehende Versuche gaben auf diese Frage entscheidende Antwort.

Versuch 15. — Ein Lit. Zuckerlösung wurde mit 1 Grm. warm gelöster Salicylsäure und dann mit 30 Grm. Hefe versetzt.

Versuch 16. — Ein Lit. Zuckerlösung bekam 0,5 Grm. Salicylsäure und 10 Grm. Hefe zugesetzt.

In beiden Versuchsflüssigkeiten trat absolut keine Gährung ein; sie wurden sehr bald vollständig klar. Die Hefe wurde alsdann abfiltrirt und auf dem Filter so lange mit Wasser sorgsam ausgewaschen, bis das Filtrat von Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wurde, also alle Salicylsäure daraus entfernt war. Diese Hefe vermochte in neuer Zuckerlösung nicht die mindeste Gährung mehr hervorzubringen, ein Beweis, dass sie durch die Berührung mit der Salicylsäure definitiv getödtet war.

Eine andere hiermit im Zusammenhange stehende Frage ist die, ob die Salicylsäure, wenn sie verhältnissmässig grosse Mengen Hefe tödtet, hierbei chemisch wirkt, d. h. selbst eine Veränderung, resp. Zersetzung erleidet, oder ob sie dabei nur als sogen. Contactsubstanz wirkt und unzersetzt bleibt.

Um hierüber Aufschluss zu erhalten, haben wir Zuckerlösungen, welchen eine genau abgewogene Menge Salicylsäure zugefügt war, durch überschüssige Hefe in lebhafte Gährung versetzt, und nach Beendigung derselben darin die Menge der vorhandenen Salicylsäure quantitativ bestimmt. Die Abscheidung und Wiedergewinnung der reinen Salicylsäure war mit Schwierigkeiten verbunden. Folgendes Verfahren erwies sich als das beste. Die von der Hefe durch Filtration und durch Auswaschen derselben mit Wasser erhaltene Flüssigkeit wurde heiss mit kohlens. Kalk neutralisirt, die klar filtrirte Salzlösung eingedampft, mit Salzsäure versetzt und darauf mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten eine tief braun gefärbte feste Masse, welche mit Chloroform behandelt einen Theil der Verunreinigungen (Extractivstoffe) zurücklässt. Die nach dem Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibende bräunliche Masse wurde in Wasser suspendirt und durch Digeriren mit kohlensaurem Blei die darin enthaltene Salicylsäure in das Bleisalz übergeführt, dessen klar filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, und die vom Schwefelblei getrennte, durch Erwärmen vom über-

schüssigen Schwefelwasserstoffe befreite Flüssigkeit wiederum durch kohlens. Kalk neutralisirt. Aus der Lösung dieses Kalksalzes wurde dann die Salicylsäure nach Zusatz von hinreichend Salzsäure mit Aether ausgezogen; sie blieb nach dem Verdunsten des Aethers rein zurück, und wurde, bei 50—60° getrocknet, gewogen.

Dieses Verfahren wurde in den folgenden Versuchen angewandt.

Versuch 17. — Gährungsgemisch: { 4 Lit. 3 procent. Zuckerlös. / 1 Grm. Salicylsäure / 30 Grm. Hefe.

Die Menge der aus dieser Mischung nach beendeter Gährung wieder gewonnenen Salicylsäure betrug 0,8913 Grm. = 89,1 p. c.

Versuch 18. — Gährungsgemisch: { 4 Lit. 6 procent. Zuckerlös. / 1 Grm. Salicylsäure / 40 Grm. Hefe.

Die Menge der wieder gewonnenen Salicylsäure betrug bei diesem Versuche 0,870 Grm. = 87,0 p. c.

Versuch 19. — Gährungsgemisch: { 4 Lit. 3 procent. Zuckerlös. / 1,5 Grm. Salicylsäure / 60 Grm. Hefe.

Menge der wieder gewonnenen Salicylsäure: 1,35 Grm. = 90,0 p. c.

Wir glauben aus den Ergebnissen dieser Versuche folgern zu dürfen, dass die Salicylsäure bei dem Gährungsprocesse und bei Abtödtung einer Quantität Hefe selbst keine chemische Veränderung erleidet. Die verhältnissmässig geringen, höchstens 13 p. c. betragenden Verluste sind natürliche Folge des umständlichen Verfahrens zur Gewinnung der Säure aus den gegohrenen Flüssigkeiten und zur Reinigung derselben. Die verschiedenen Niederschläge, sowie die mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeiten hielten nachweislich immer noch etwas Salicylsäure zurück.

Dass die Salicylsäure bei Abtödtung der Hefe selbst unverändert bleibt, dafür haben wir noch durch ein paar andere Versuche einen Beweis erhalten, welche durch folgende Argumentation veranlasst wurden. Gesetzt, die Salicylsäure erleidet keine chemische Veränderung, während sie in einer Zuckerlösung die zugefügte Hefe tödtet, so muss sie, nachdem sie die Wirkung einer entsprechenden Menge Hefe vernichtet hat, im Stande sein, nachher eine neue gleiche Quantität Hefe abzutödten, und so nach und nach grosse Mengen von Hefe, von welcher successiv jedes Mal eine bestimmte Menge der Lösung zugefügt wird, unwirksam zu machen.

Versuch 20. — Zu 1 Lit. Zuckerlösung, welche 0,5 Grm. Salicylsäure enthielt, wurden in Pausen von 4—5 Stunden drei Mal 5 Grm. und zwei Mal 10 Grm., im Ganzen also 35 Grm. Hefe, also 20 Grm. mehr zugesetzt, als jene 0,5 Grm. Hefe auf ein Mal zu tödten vermag. Die Flüssigkeit trübte sich von der eingetragenen Hefe, aber Gährung trat nicht ein.

Versuch 21. — Zu 1 Liter Zuckerlösung mit 1,0 Grm. Salicylsäure wurden in gleichen Intervallen ein Mal 20 und vier Mal je 30 Grm. Hefe, zusammen 140 Grm. gesetzt, ohne dass Gährung erfolgte.

Diese Versuche führen zu dem Schlusse, dass in Salicylsäure enthaltenden Zuckerlösungen grosse Mengen von Hefe keine Gährung hervorrufen, wenn letztere nicht auf ein Mal, sondern in kleineren Portionen nach und nach eingetragen wird.

(Schluss folgt.)

# Kleine Mittheilungen.

**Eisen nicht fällende Chinapräparate**; von W. Borland. Vf. macerirt Chinatinctur 6 Stunden lang mit $^1/_8$ ihres Gewichtes frisch gefällten Eisenoxydhydrates, filtrirt und wäscht den Filterinhalt so lange mit Weingeist aus, bis das ursprüngliche Gewicht der Tinctur wieder erreicht ist. Diese bleibt jetzt auf Zusatz von Eisensalzen vollständig klar, da ihr aller Gerbstoff entzogen ist, während sie alle anderen wirksamen Bestandtheile der Chinarinde in ihrer natürlichen Mischung enthält, soweit solche überhaupt durch den Weingeist extrahirt wurden; ob aber auch in der gleichen absoluten Menge wie vorher, dürfte noch zu entscheiden sein. (The Pharmac.; Arch. Pharm. [3] 6. 549.)

**Analyse einer essbaren Erdart aus dem Neograder Komitate (in Ungarn)**, von Joh. Brix. Bekanntlich ist der Geophagismus, so unnatürlich auch seine Zwecke sein mögen, unter verschiedenen Völkern unserer Erde ziemlich verbreitet. In Spanien der „bucaro", in Thüringen das Steinmark (beurre de roche), in Russland das Himmelmehl (farine de roche ou farine céleste), in Hindostan die sogen. Patnaerde, auf der Insel Java eine „Teneampa" genannte Erdart, ferner die geniessbaren Erdarten der Ottowaken, Neu-Caledonier und der Ureinwohner von Borneo beweisen, wie tief diese Eigenheit selbst im Schosse einiger Culturvölker Wurzel zu fassen vermag.

Besonders häufig ist der Genuss essbarer Erdarten in Persien, wo derselbe eine nunmehr längst alltäglich gewordene Gewohnheit der eher nach copiösen, als nach nahrhaften Speisen verlangenden, überdies ärmlich situirten Perser geworden ist. Deshalb mag es seltsam klingen, dass der Genuss essbarer Erdarten auch in Ungarn — wo selbst die ärmste Volksklasse in Betreff der Nahrung höchstens dem Engländer nachsteht, des Trunkes gar nicht zu gedenken, bezüglich dessen Qualität und Quantität selbst der Engländer übertroffen werden dürfte — wenn auch nur bei drückender Hungersnoth, doch immerhin, und zwar ziemlich verbreitet vorkommt.

In der diesjährigen Generalversammlung des ungarischen Landesapothekervereines gelangte eine Note des Apotheker Johann Molnar über die ausführliche und präcis durchgeführte Analyse einer im Komitate Neograd (Oberungarn) der ärmeren Einwohnerklasse zur Zeit allgemeiner Hungersnoth als Nahrung dienenden Erdart zur Verlesung. Die Analyse ergab folgende Resultate:

Die weisslich mehlige, mit mikroskopischen Krystallen durchsetzte, hin und wieder zu Körnern geballte Masse wurde vor allem durch Schlämmen in die einzelnen mechanischen Bestandtheile getrennt. Es resultirten hierbei: 1. eine körnige Substanz, welche 2 Mm. weite Sieböffnungen, 2 eine solche, welche Oeffnungen von 1 Mm. im Durchschnitte nicht mehr passirte, 3. ein durch Sedimentiren und Decantiren aus dem zum Schlämmen verwendeten destillirten Wasser gewonnenes feines grauweisses Pulver, und 4. der Filterrückstand einer durch Eindampfen der von 3. decantirten Flüssigkeit, Wiederauflösen des Rückstandes in destillirtem Wasser und Filtrirung der Lösung erhaltenen goldgelben Flüssigkeit.

200 Grm. der Ursubstanz enthielten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| von 1 | 0,610 Grm., | entspr. | 0,305 p. c. |
| von 2 | 9,770 „ | „ | 4,885 „ |
| von 3 | 187,500 „ | „ | 93,750 „ |
| von 4 | 2,100 „ | „ | 1,050 „ |

Soweit sich dieses durch die mikroskopische Untersuchung obiger vier Producte nachweisen liess, bestanden die ersten drei hauptsächlich aus Kalkspath, untermischt mit wenigen Pflanzenüberresten und etwas Thonmergel. 4 enthielt überwiegend viel eisenhaltigen Thon, mit Spuren animalischer Substanzen, während in dem angeführten goldgelben Filtrate ausser Chlornatrium und schwefels. Kalk nichts anderes aufzufinden war.

Die chemische Zusammensetzung dieser Erdart, auf 100 Thle. Substanz berechnet, ist folgende: Kohlensäure 40,357, Kalkerde 51,488, Magnesia 0,11, flüchtige Stoffe 5,545, Eisenoxydul 0,158, Thonerde 2,272; oder Kalkspath 91,961, flüchtige Stoffe 5,545, Thonmergel 2,453, zusammen 99,962.

Da die flüchtigen Stoffe bei der als Nahrungsmittel verwendeten Substanz am allermeisten in Betracht fallen, so wurden dieselben einer speciellen Analyse unterzogen, und hierbei gefunden, dass dieselben neben empyreumatischen Producten 0,067 Wasser und 0,010 Stickstoff enthielten.

Aus der Zusammenstellung obiger Resultate geht somit zur Genüge hervor, dass die analysirte Erdart den Zwecken der Ernährung durchaus nicht entspricht, und blos durch mechanische Reizung das Gefühl momentaner und theilweiser Sättigung hervorrufen mag, insofern der Nährwerth der neograder essbaren Erdart kaum 1 p. c. der Substanz betragen dürfte. (Pharm. C.-H. 16. 201.)

**Ueber das Chlorophyll**, von F. Filhol. Schon vor mehreren Jahren hat Vf. gezeigt, dass die Lösungen des Chlorophylls durch Einwirkung kleiner Mengen Salzsäure oder auch grösserer Mengen gewisser organischer Säuren eine merkwürdige Zersetzung erleiden. Ihre ursprünglich grüne Farbe verschwindet nämlich sofort, Trübung tritt ein, und wenn man nun durchseiht, so bleibt auf dem Filter eine feste, fast schwarze Materie, während eine gelblichbraune Flüssigkeit

abläuft, welche durch weiteren Zusatz von Salzsäure eine tief grüne Farbe annimmt. Filtrirt man nun abermals, so findet man jetzt auf dem Filter eine gelbe Materie, und die davon getrennte Flüssigkeit erscheint rein blau.

Alle diese Erscheinungen konnte man mit den verschiedensten Pflanzen hervorrufen; ein Unterschied bestand nur darin, dass die erwähnte schwarze Materie von Dikotyledonen stets amorph, dagegen von den Monokotyledonen krystallinisch war. Die krystallinische Structur ist aber nur mittels des Mikroskopes zu erkennen; man bemerkt dann kleine Büschel strahlenförmig vereinigter Nadeln. Weingeist von 85 p. c. wirkt in der Kälte kaum ein, im Kochen aber reichlich lösend; man kann daher die Materie durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeiste reinigen. Aether, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäurehydrat lösen dieselbe schon in der Kälte leicht. Die Farben dieser Solutionen gleichen sich keineswegs; so sieht die mit Aether und mit Benzin bereitete gelblichbraun aus und fluorescirt stark, die mit Schwefelkohlenstoff bereitete ist gelb und fluorescirt weniger, die mit Chloroform ist violet und fluorescirt ziemlich lebhaft, die mit Essigsäure ist blauviolet und fluorescirt sehr stark. Sämmtliche Lösungen zeigen im Spektroskope schöne Absorptionsstreifen, welche je nach der Natur des Solvens in ihrer Lage u. Ausdehnung etwas variiren, übrigens denen, welche das Chlorophyll selbst giebt, ähnlich sind, jedoch nicht dieselbe Stelle im Spektrum einnehmen.

Bemerkenswerth ist, dass die gelbe Flüssigkeit, welche man beim Filtriren einer durch Salzsäure modificirten Chlorophyll-Lösung erhält, nicht im mindesten fluorescirt, und dass die Fluorescenz in der braunen krystallinischen Substanz wieder zum Vorscheine kommt.

Concentrirte Salzsäure und conc. Schwefelsäure lösen die krystallinische Substanz des Chlorophylls langsam auf und zwar mit rein grüner Farbe, aber diese Lösungen fluoresciren nicht. Ihr Spektrum ist von dem der mit milderen Menstruis bereiteten Lösungen so verschieden, dass man Grund hat anzunehmen, es liege hier keine einfache Solution vor und die organische Materie habe eine bedeutende Veränderung erlitten.

Die mit Aether, Benzin, Chloroform etc. erhaltenen Lösungen der krystallinischen Materie werden durch das directe Sonnenlicht stark verändert und endlich ganz entfärbt, jedoch ungleich schnell, nämlich zuerst die mit Chloroform, dann die mit Essigsäure und hierauf die mit Benzin u. Fetten. Schon CHAUTARD hat beobachtet, dass die Lösung des Chlorophylls in fetten Materien von grosser Beständigkeit ist.

Die essigsaure Lösung der krystallinischen Materie des Chlorophylls nimmt sofort eine prächtige grüne Farbe an, wenn man sie mit einer Spur essigsaurem Kupferoxyde oder essigsaurem Zinkoxyde versetzt und zum Sieden erhitzt. Hieraus erklärt sich die schöne grüne Farbe, welche gewisse Speisen durch Behandeln mit kupferhaltigem Essig bekommen. Essigsaures Zinkoxyd muss natürlich denselben Erfolg haben. (Pharm C.-H. 16. 85.)

**Ueber Russlands Kohlenlager**; von GREGOR v. HELMERSEN. Im europäischen Russland ist zwar, mit Ausnahme des westlichen Theiles von Polen, die eigentliche Steinkohlenformation nirgends bekannt, dennoch fehlt es demselben keineswegs an mächtigen und ausgedehnten Lagern von Steinkohle, Anthracit und Braunkohle in anderen geologischen Formationen. Vf. schildert namentlich folgende kohlenhaltige Gebiete: 1. Im centralen Russland bei Tula, Kaluga und Rjasan. Die Formation des Kohlenkalksteins oder Kulm enthält in einer Flächenausdehnung von ca. 18000 Quardatwerst in der Tiefe von 40—120 Fuss unter der Oberfläche zahlreiche, durch 130 Bohrlöcher und Schächte nachgewiesene Steinkohlenlager. 2. In derselben Formation wurden im Donetzgebiet in seiner westlichen Hälfte bereits 44 bauwürdige Steinkohlen- und Anthracitlager mit einer Gesammtmächtigkeit von 112 Fuss aufgeschlossen. 3. Am westlichen Abhange des Ural finden sich, wiederum in derselben geologischen Formation, hier aber sowohl unter als über einer durch zahlreiche Producte charakterisirten Kalksteinschicht in sehr grosser Ausdehnung viele sehr gute aber bis jetzt noch nicht so vollständig aufgeschlossene Kohlenlenlager. Einzelne Parcellen dieser kohlenhaltigen Formation sind auch am Ostabhange des Gebirges bekannt. 4. Am Kaukasus hat ABICH in den aufgerichteten Schichten der Juraperiode, welche ihrem Alter nach dem Lias entsprechen dürften, sehr mächtige Steinkohlenlager in einer Längenausdehnung von 12 Werst nachgewiesen, die aber noch nicht abgebaut werden. 5. Tertiäre Braunkohlenlager finden sich besonders im Süden und Westen des Reiches. In Cherson werden die 7—14 Fuss mächtigen Flötze bereits an 20 Stellen abgebaut und benutzt. Im Nordwesten des Reiches aber ist zu erwarten, dass die norddeutsche Braunkohlenformation mit ihrem Bernsteingehalt weit nach Kurland herein fortsetzen und künftig ausgebeutet werden könne. (B.- u. Hüttenm. Z. 34. 158.)

**Kaliumsulphocarbonat als Mittel gegen die Reblaus.** Dieses Salz, über dessen Anwendung im Grossen in Frankreich ausgedehnte Versuche angestellt worden sind, hat sich bis jetzt von allen vorgeschlagenen Mitteln als das erfolgreichste erwiesen. Es wird einfach auf den Erdboden um die Reben gestreut; der Regen löst es auf, und sobald die von der Reblaus ergriffenen Wurzeln von der Lösung berührt werden, sterben jene. In Deutschland ist die Fabrication von der „Chem. Fabrik auf Actien" in Berlin (vormals Schering) in die Hand genommen worden, und dieselbe empfiehlt das Salz sowohl in trockner Form als auch in Laugen. (Deutsche Ind.-Bl. 12. 196.)

**Einfluss der Gegenwart des Stickstoffs in der Gewebefaser auf die directe Fixation der Anilinfarben**; von J. JACQUEMIN. Wolle und Seide färben sich direct mit Anilinfarben. Die Baumwolle und jede andere vegetabilische Faser dagegen bedürfen eines Beizmittels, welches in Albumin besteht (Animalisiren). Man erklärt dieses abweichende Verhalten der thierischen Faser durch ihren Stickstoffgehalt. Vf. findet, dass diese Ansicht eine gewisse Berechtigung hat; denn es gelang ihm, das Pyroxylin direct in warmen Lösungen von Fuchsin oder Anilinblau ebenso zu färben wie Wolle u. Seide. (Journ. Pharm. Chim. **19**. 436; Arch. Pharm. [3] **6**. 551.)

## Technische Notizen.

**Werth von Metallen** pro Avoirdupois-Pfund (0,4536 Kgrm.) in Dollars:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Indium | 2520,00 | Thallium | 108,77 | Nickel | 2,50 |
| Vanadium | 2520,00 | Chrom | 58,00 | Quecksilber | 1,35 |
| Ruthenium | 1400,00 | Magnesium | 46,50 | Antimon | 0,56 |
| Rhodium | 700,00 | Kalium | 23,00 | Zinn | 0,33 |
| Palladium | 653,00 | Silber | 18,85 | Kupfer | 0,25 |
| Uran | 576,00 | Kobalt | 7,75 | Arsen | 0,15 |
| Osmium | 325,00 | Cadmium | 6,00 | Zink | 0,11 |
| Iridium | 317,44 | Wismuth | 3,63 | Blei | 0,07 |
| Gold | 301,45 | Natrium | 3,20 | Eisen | 0,02 |
| Platin | 115,20 | | | | |

(Min. and Scient. Press; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **34**. 244.)

**Die Salicylsäure in chemisch-technologischer Beziehung**, von R. WAGNER. Nach den Versuchen, die Vf. begonnen, aber noch nicht abgeschlossen hat, kann die Salicylsäure Verwendung finden

1. Zur *Conservation von Nahrungsmitteln*, insbesondere zur Aufbewahrung von Fleisch. Man übergiesst das Fleisch mit einer gesättigten wässerigen Salicylsäurelösung. Das Fleisch verliert dadurch seine rothe Farbe und nimmt die graue des gesottenen Fleisches an. Wichtiger noch ist die Säure als Zusatz zum Pökelsalze für Fleischwaaren u. Würste. Ungesalzene Butter hält sich in 1—2 p. m. Salicylsäure zusammengeknetet selbst in der heissen Jahreszeit 3—5 Mal so lange als ungesalzene Butter ohne Salicylsäure. Für die Fabrication eingemachter Früchte (Preisselbeeren, Johannis- und Stachelbeeren, Kirschen, Pflaumen, Aprikosen, Pfirsichen, Ananas, Birnen) ist die Salicylsäure von grossem Werthe. Ebenso wird auch die Anwendung dieser Substanz für die Conservirung von Gurken, Bohnen, Spargel etc. von Erfolg sein. Die Meinung NEUBAUER's über die Bedeutung der Salicylsäure für die Kellerwirthschaft theilt Vf. vollständig. Er fügt nur hinzu, dass die gährungshemmende Eigenschaft der Salicylsäure auch für den Schaumweinfabrikanten und für die Essigbereitung von Belang ist.

2. In der *Leimbereitung* kann eine Lösung der Säure Anwendung finden zum Maceriren des Leimgutes und als Zusatz beim Versieden desselben. Bei der Fabrication der Darmsaiten, des Pergamentes und der Metallschlägerformen dürfte die Einführung der Säure zur Verhinderung der Fäulniss wesentliche Vortheile darbieten.

3. Für die Zwecke der *Lederfabrication* scheint die Säure äusserst zukunftsvoll zu sein. Wie es scheint, kann dieselbe bis zu einem gewissen Grade die gerbende Wirkung der Eichenrinde und ähnlicher Gerbematerialien unterstützen.

4. Die *Schlichte der Weberei* lässt sich durch Versetzen mit einer Lösung von Salicylsäure lange Zeit unverändert aufbewahren. Dem Kleister der Buchbindereien, Portefeuille- und Cartonagesfabriken etc. kann durch Salicyls. eine vierwöchentliche Haltbarkeit ertheilt werden. Albumin (Blut- und Hühnereiweiss) lässt sich für längere Zeit conserviren.

5. Wenn es an violetten Farben fehlt, so würde die Salicyls. in der *Färberei* zur Erzeugung von Violet Anwendung finden können. Nach DOLLFUS (J. pr. Chem. **60**. 256) ist sie ein weit empfindlicheres Reagens auf Eisenoxyd als Schwefelcyankalium. Die Erzeugung einer wohlfeilen violetten Tinte mit Hülfe der Salicylsäure ist wohl nur noch eine Frage der Zeit.

6. Für die *Parfumerie* ist die Salicyls. ein unschätzbarer Gewinn. Neben dem künstlichen Gaultheriaöle werden auch die entsprechenden Aethyl- und Amyläther zum Parfümiren und Aromatisiren Verwendung finden. Kaliumsalicylat (aus Gaultheriaöl dargestellt) zeigte beim Aufbewahren unter Zersetzung und Gelbwerden einen intensiven Rosengeruch und gab bei der Destillation mit Wasser ein nach Rosen riechendes Destillat. Vf. hat diese Beobachtung bereits 1856 veröffentlicht und auf die Möglichkeit der Herstellung von Rosenwasser aus S. aufmerksam gemacht. (D. Ind.-Z. 1875, 253.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Oct 1

№ 35. **Chemisches** 1. September 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure u. anderer aromatischer Säuren, von Ernst v. Meyer und H. Kolbe. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**C. Puschl**, Erniedrigung der Temperatur des *Dichtigkeitsmaximums des Wassers* durch Druck. Aus dem Gange der Werthe, welche einerseits der Ausdehnungscoëfficient und andererseits die Zusammendrückbarkeit des Wassers in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums annehmen, berechnet Verf., dass die Temperatur, bei welcher die grösste Dichtigkeit eintritt, durch einen Druck von 87 Atmosphären um einen Centesimalgrad erniedrigt wird. Da der gleiche Druck den Gefrierpunkt des Wassers nur um zwei Drittel eines Grades erniedrigt, so folgt, dass die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums bei zunehmendem Drucke der Temperatur des Gefrierens näher rückt. (Wien. Anz. 1875. 150.)

**F. Exner**, Ueber den *Durchgang der Gase durch Flüssigkeitslamellen.* (Pogg. Ann. 155. 321. 443.)

**J. L. Hoorweg**, Ueber die *Diathermansie von feuchter Luft.* (Pogg. Ann. **155.** 385.)

**A. Kundt** und **E. Warburg**, Ueber *Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase.* (Pogg. Ann. **155.** 337.)

**B. Delachanal** und **A. Mermet**, *Spectro-elektrische Röhre oder Fulgurator*, ein zur Beobachtung der Spectren metallischer Lösungen dienender Apparat. (Poggend. Ann. **155.** 474.)

**L. Külp**, Ueber die permanent *magnetischen Momente der Magnetstäbe* u. die Häcker'sche Formel: $T = \varrho \sqrt[3]{Q} \times \sqrt[6]{l}$. (Pogg. Ann. **155.** 314.)

**L. Külp**, Einfluss der Textur des Eisens auf dessen Magnetismus. (Poggend. Ann. 155. 320.)

**W. Siemens**, Beiträge zur Theorie der Legung und Untersuchung *submariner Telegraphenleitungen.* (Pogg. Ann. **155.** 272.)

**C. Fromme**, Untersuchungen über den *Magnetismus von Stahlstäben.* (Pogg. Ann. 155.305.)

**W. Siemens**, *Elektrisches Photometer.* Bekanntlich hat das Selen zwei Eigenschaften, welche es als geeignetes Hülfsmittel für die Lichtmessung erscheinen lassen. Wenn man schnell abgekühltes, sogen. amorphes Selen zur Temperatur von 80 bis 100° erhitzt, so wird die Masse unter Wärmeentwickelung krystallinisch, und wird nun ein Leiter der Elektricität, während es im amorphen Zustande ein Isolator für dieselbe ist. Dieses krystallinische Selen hat nun die von dem engl. Lieutenant Sale entdeckte und beschriebene merkwürdige Eigenschaft, die Elektricität besser zu leiten, wenn es beleuchtet ist, als in der Dunkelheit. Sale hat ferner gefunden, dass die Zunahme der Leitungsfähigkeit mit der Stärke der Beleuchtung zunimmt, sowie, dass es in höchst auffallender Uebereinstimmung mit der Netzhaut des Auges am stärksten von denjenigen Theilen des Spectrums beeinflusst wird, welche auch das Auge am meisten afficiren. Diese merkwürdigen Eigenschaften des Selens versuchte Vf. zu einem Photometer zu verwerthen. Es gelang ihm, die anfänglichen Schwierig-

keiten, welche theils in der geringen Leitungsfähigkeit des krystallinischen Selens, der Inconstanz derselben und der sehr schwachen und veränderlichen Einwirkung des Lichtes, zum Theil in dem störenden Einflusse der Wärmestrahlung bestand, dadurch zu beseitigen, dass er durch lange Erhitzung des amorphen Selens bis nahe zu seinem Schmelzpunkte, oder durch Auskrystallisiren desselben aus der langsam abgekühlten geschmolzenen Masse eine Modification des krystallisirten Selens darstellte, welche weit besser leitet, weit mehr vom Lichte beeinflusst wird, von Wärmestrahlen nicht wesentlich afficirt wird und seine Eigenschaften ziemlich constant beibehält. Besonders auffallend unterscheidet sich dieselbe von der bekannten Modification dadurch, dass bei ihr die Leitungsfähigkeit mit der Erwärmung des Selens, wie bei den Metallen, abnimmt, während sie bei der letzteren zunimmt, wie bei den leitenden Metalloiden und Elektrolyten. Durch Ausfüllung der Zwischenräume zweier kleinen flachen Drahtspiralen mit solchem grobkrystallinischen Selen zwischen zwei Glimmerblättern ist es dem Vf. gelungen, einen photometrischen Apparat darzustellen, der unter Anwendung einer Daniell'schen Zelle oder eines kleinen thermo-elektrischen Elektromotors hinlänglich starke Ströme giebt, um auch noch sehr schwache Lichtstärken durch Messung derselben mit hinlänglicher Schärfe vergleichen zu können. Am Boden eines kurzen drehbaren Rohres befindet sich das beschriebene Selen-Präparat. Die Enden der beiden Spiraldrähte stehen mit einander durch eine Daniell'sche Zelle und den Umwindungsdraht eines Galvanometers in leitender Verbindung. Die Nadel wird also abgelenkt. Entfernt man den Deckel des Rohres und lässt das Licht einer Gasflamme, deren Stärke gemessen werden soll, auf die Selenscheibe treffen, so nimmt die Leitungsfähigkeit des Selens, entsprechend der Stärke des sie treffenden Lichtes, zu, die Ablenkung der Nadel des Galvanometers wird also grösser. Dreht man nun das Rohr so, dass es, anstatt auf die zu messende Flamme, auf eine Normalkerze gerichtet ist und regulirt die Entfernung dieser Normalkerze so, dass die Ablenkung der Nadel dieselbe wird und dieselbe bleibt, wenn das Selen abwechselnd durch die zu messende Flamme und die Normalkerze beleuchtet wird, so ist die Lichtwirkung beider gleich, und die Lichtstärken stehen mithin im umgekehrten Verhältnisse der Quadrate ihrer Abstände von der Selenplatte. Es lässt sich diesem Instrumente jeder gewünschte Empfindlichkeitsgrad geben, und Vf. hofft, dass sich ein praktisch brauchbarer und nützlicher Apparat aus ihm entwickeln wird. Wahrscheinlich wird es auf diesem Wege auch möglich werden, die Lichtstärke fortlaufend graphisch zu verzeichnen; doch bedarf es noch vieler Versuche, um hierfür eine feste Grundlage zu gewinnen. (Pol. Journ. 217. 61.)

**E. Hagenbach**, *Plötzliches Springen von Gläsern.* Bekanntlich kommt es öfter vor, dass Gegenstände aus Glas plötzlich springen, ohne dass die Ursache zu Tage tritt. Man nimmt wohl allgemein an, dass solche Gläser infolge schneller Abkühlung in einen innerlich gespannten Zustand kamen, dem ähnlich, den wir bei den Bologneserflaschen u. Glasthränen beobachten, dass dann vielleicht ein Quarzkorn dieselben ritzte und später bei geringer Einwirkung der Temperaturänderung oder Erschütterung das Springen eintrat. Da wir seit der Entdeckung der entoptischen Farben durch Seebeck diesen gespannten Zustand im polarisirten Lichte erkennen können, so müssen, wenn diese Annahme richtig ist, auch solche Gläser Farben im polarisirten Lichte zeigen. Dies ist nun auch wirklich der Fall, wie sich Vf. durch die Beobachtung überzeugt hat bei einem Trinkglase und einer Glasschale, die beide von selbst sprangen; besonders die letztere zeigte die Farben sehr deutlich und lebhaft. Vf. hat zur Controle eine grosse Zahl anderer ähnlicher Glaswaaren, theilweise auch aus dickem Glase, im polarisirten Lichte untersucht und nur in einigen wenigen Fällen schwache Spuren von Farben erkennen können. Es möchte vielleicht beim Ankauf von Glaswerk nicht ganz unpraktisch sein, die einzelnen Stücke im polarisirten Lichte zu untersuchen und diejenigen auszuscheiden, die deutliche Farben geben. (Pogg. Ann. 155. 479.)

## 4. Organische Chemie.

**K. Kraut**, Ueber *Glycinderivate.* Vf. hat früher (C.-Bl. 1865. 497) in Gemeinschaft mit Hartmann die Verbindungen, welche v. Schilling durch Erhitzen von Jodäthyl od. Jodmethyl Glycin u. Weingeist dargestellt hatte, untersucht u. dieselben als Aethyl-, resp. Methylester des Glycins erkannt. Seitdem durch Friedel und Crafts nachgewiesen ist, dass sich Jodäthyl und Amylalkohol mit einander umsetzen und dass bei überschüssigem Amylalkohol als eins der Producte Jodamyl auftritt, erschien es möglich, dass auch bei jenen Versuchen eine solche Umlagerung zwischen dem Jodmethyl und dem Weingeiste eingetreten war u. zunächst zur Bildung von Jodäthyl, alsdann aber zur Erzeugung von Glycinäthylester geführt hatte. Eine grössere Stabilität oder Schwerlöslichkeit des Aethylesters dem etwa nebenbei erzeugten Methylester gegenüber konnte dann der Grund sein, weshalb Schilling sowie Kraut und Hartmann diesen letzteren überhaupt nicht bemerkt hatten. Zur Entscheidung dieser Frage lag um so mehr Anlass vor, als Heintz (C.-Bl. 1868. 734) inzwischen bewiesen zu haben glaubte, dass Schilling nicht jodwasserstoffsauren Glycinäthylester

sondern ein Gemisch von jodwasserstoffs. Glykokoll und jodwasserstoffs. Diäthylglykokolläther in Händen gehabt habe. Dieser Beweis liess sich durch nochmalige Reindarstellung und Analyse der fraglichen Verbindungen auf seinen wahren Werth zurückführen; die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften und die Prüfung des aus der Zersetzung der Ester durch Basen erzeugten Alkohols mit Hülfe von Liebig's Jodoformreaction musste dann entscheiden, ob in ihnen eine Methyl- und eine Aethylverbindung, oder ob ein und dieselbe auf zwei verschiedenen Wegen erzeugte Aethylverbindung vorlag.

22,5 Grm. Glycin wurden mit 45 Grm. Jodäthyl u. 60 C.-C. käuflichem absoluten Weingeiste acht Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 115 bis 120° erhitzt. Das beim Erkalten auskrystallisirte jodwasserstoffsaure Glycin wurde abfiltrirt, die Mutterlauge vom überschüssigen Jodäthyl und Weingeist befreit, mit Wasser verdünnt und mit Chlorsilber geschüttelt. Nach dem Einengen des Filtrates krystallisirte der chlorwasserstoffs. Glycinäthylester, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 137°. Anhaltendes Erwärmen mit Weingeist bewirkt die Abscheidung kleiner Mengen Glycin.

Bei Darstellung der sogen. Dimethylverbindung erwies es sich zweckmässig, das Gemisch von 1 Thl. Glycin, 2 Thln. Jodmethyl und 4 Thln. absolutem Weingeist 18 Stdn., jedoch nicht über 105° hinaus zu erhitzen. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle bestanden dann fast ganz aus Glycin, während sie bei höherer Temperatur auch jodwasserstoffsaures Glycin hielten. Der flüssig gebliebene Theil des Röhreninhaltes lieferte auch hier bei der angegebenen Behandlung feine weisse Nadeln der Chlorverbindung.

Etwa 1 Grm. des neben Schwefelsäure völlig getrockneten Esters wurde durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser zerlegt. Das Destillat, von niedrigerem spec. Gewichte als Wasser, gab auf's Deutlichste die Jodoformreaction. Dies, sowie der Umstand, dass die Nadeln der vermeintlichen Dimethylverbindung ebenfalls bei 137° schmolzen, lässt wohl keinen Zweifel bestehen, dass auch hier eine Aethylverbindung, und zwar unter Mitwirkung des Weingeistes, entstanden ist. Es hat diese Erfahrung E. Busse Anlass gegeben, die Zersetzung des Jodmethyls durch Erhitzen mit Weingeist zu studiren (s. d. folg. Notiz).

Die Mutterlaugen des mit Hülfe von Jodäthyl dargestellten Esters werden durch Platinlösung nicht gefällt, aber das empfindlichere Jodwismuthkalium zeigt in ihnen Spuren von Basen an. Werden sie vom Chlor durch Silberoxyd und Schwefelwasserstoff, vom regenerirten oder als salzsaures Salz gelöst gebliebenen Glycin durch Fällen mit Weingeist befreit, so findet man im Weingeiste noch eine sehr kleine Menge einer Substanz gelöst, welche Kupferoxydhydrat auflöst und deren Kupferverbindung wie Diäthylglycinkupfer aus der weingeistigen Lösung durch Aether als Oel gefällt wird. Alle diese Nebenproducte treten, falls man nicht zu stark erhitzte, nur in sehr kleiner Menge auf; auch das jodwasserstoffsaure Glycin ist nicht, wie Vf. früher (wenigstens für das sogen. Dimethylglycin) annahm, ein wesentliches Product der Reaction, und ist daher der Process durch die Gleichung $H_2N.CH_2.CO.O.H + C_2H_5.J = J.H_2N.CH_2.CO.O.C_2H_5$ darstellbar.

Hat man den Glycinäthylester unter Anwendung von Jodmethyl und Weingeist erhalten, so gelingt es meistens, aus den Mutterlaugen durch Zusatz von Platinlösung u. viel Weingeist ein Platinsalz zu fällen. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, bildet kleine Oktaëder mit Würfelflächen, die ausgezeichnete Doppelbrechung zeigen und ergab 23,46 p. c. C, 4,59 H, 27,96 und 28,85 Platin. Da die Zahl der möglichen Fälle hier, wegen gleichzeitiger Anwesenheit von Methyl- und Aethylverbindungen, sehr gross ist, so lässt sich aus den Eigenschaften und der wegen Mangel an Material unvollständig gebliebenen Analyse mit einiger Wahrscheinlichkeit nur der Schluss ziehen, dass in diesem Salze sämmtliche vom Stickstoff oder Sauerstoff abhängigen Wasserstoffatome des Glycins durch Methyl oder Aethyl ersetzt sind. Nachdem dieses Platinsalz, das überschüssige Platinchlorid und endlich die Salzsäure aus der Mutterlauge entfernt sind, findet man in ihr noch viel Glycin und kleine Mengen äthylirter oder methylirter Glycine, deren Bildung man jedoch durch Einhaltung niedriger Temperatur fast ganz vermeiden kann. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Mutterlaugen ursprünglich auch jodwasserstoffsauren Glycinmethylester enthielten; zur Abscheidung und Untersuchung dieser Verbindung mussten die Verhältnisse wegen gleichzeitiger Anwesenheit von Aethylverbindungen wenig geeignet erscheinen. (Ann. Chem. **177**. 267.)

**E. Busse** und **K. Kraut**, Einwirkung des *Jodmethyls auf Weingeist*. Ueber die Veranlassung dieser Versuche ist bereits oben berichtet. 10 C.-C. Jodmethyl wurden mit 30 C.-C. käuflichem absoluten Weingeiste 12 Stdn. auf 120—125° erhitzt. Aus der erkalteten Flüssigkeit fällte man die Jodverbindungen durch Wasser, wusch, trocknete mit Chlorcalcium und destillirte. Schon jetzt ging der grössere Theil der Flüssigkeit über 65° über, der niedriger siedende Theil wurde nochmals mit dem dreifachen Volum Weingeist erhitzt, abgeschieden, gewaschen, getrocknet und dem erst erhaltenen Theile hinzugefügt. So wurden 10 Grm. zwischen 65 u. 71° siedendes Product erhalten, aus welchem man durch Zusammenbringen mit mellithsaurem Silber den Mellithsäureester darstellte. Ein Theil der erhaltenen

Krystalle wurde durch Erhitzen mit Kalilauge auf 120° zerlegt und lieferte dabei Weingeist, dessen Gegenwart durch die Jodoformreaction festgestellt wurde. Ein anderer Theil wurde verbrannt. Man erhielt 55,74 C und 5,86 H. Die Formel $(C_3H_5)_6.O_6\,C_{12}O_6$ verlangt 56,41 C und 5,88 H. Mellithsäuremethylester würde 50,70 C und 4,22 H enthalten. Man darf daher Jodmethyl bei Darstellung von Methylverbindungen nicht mit Weingeist verdünnen, wenigstens dann nicht, wenn erhitzt werden soll, da eine Umsetzung erfolgt, für welche die Formel

$$CH_3.J + 2C_2H_5.O.H = CH_3.O.C_2H_5 + C_2H_5.J + H_2O$$

wohl der zutreffende Ausdruck ist. Da auch das Verdünnen mit Methylalkohol unbequem ist, weil der sich bildende Methyläther einen starken Druck ausübt und ausserdem zur Bildung von Jodwasserstoffsäure führen kann, so empfiehlt sich die Anwendung des Acetons für diesen Zweck. Käufliches, entwässertes und rectificirtes Aceton wirkt bei 130° und selbst bei 200° nicht bemerkbar auf Jodmethyl, ausser dass bei letzterer Temperatur die Mischung sich bräunt; hält das käufliche Aceton in der That, wie **Kasanzeff** (C.-Bl. 1875. 340) angiebt, $^1/_5$ seines Gewichtes Holzgeist, so gelangt dieser Methylalkohol doch infolge der Verdünnung nicht zur Wirkung. Der Schmelzpunkt des oben erhaltenen Mellithsäureäthylesters lag bei 51,5°, ohne Zweifel infolge eines Gehalts an Methylester. Vff. fanden bei dieser Gelegenheit, dass sich der Schmelzpunkt sowohl des Aethyl-, wie der des Methylesters der Mellithsäure über den früher beobachteten hinaus erhöhen lässt, und dass derselbe für den Methylester bei 187°, für den Aethylester bei 72,5 bis 73° liegt. (Ann. Chem **177**. 272.)

**E. W. Prevost,** Einwirkung von *Chlor auf Acetamid.* Vf. erwartete durch diese Reaction infolge einer Verdrängung des $NH_2$-Chloracetyl zu erhalten. In der Kälte findet gar keine Einwirkung statt; in der Wärme wird das Chlor absorbirt und es entstehen zwei Verbindungen: die eine, unlöslich in Aether, hat die Formel $C_4H_{11}N_3O_3Cl$; die andere, löslich in Aether, ist annäherungsweise dnrch $C_4H_8NO_3Cl$ ausdrückbar. Die erstere Verbindung ist zweifelsohne salzsaures Acetamid $(C_2H_3O.NH_2)_3HCl$. (Ber. Chem. Ges. **8**. 832.)

**F. A. Flückiger,** Notiz über *Buchenwachs.* Auf Buchenrinde hatte sich, ohne Zweifel durch die Thätigkeit eines Insectes, ein grüner Filz gebildet, der sich fettig anfühlt und unter dem Mikroskop dünne, kreisförmig gebogene oder eingerollte Fäden zeigt, welche leicht in kürzere Stücke zerbrechen. Sie sind von einer geringen Menge anderer, unbestimmbarer Substanzen begleitet, welche über den Ursprung dieses Gewebes keinen Aufschluss gewähren. Wasser wirkt wenig auf dasselbe; der Auszug bietet weder Geschmack noch Reaction auf Lackmus dar und hinterlässt beim Verdampfen nur einen geringen Rückstand. Nach einigen Versuchen wurde zum Ausziehen des ungefähr $^1/_3$ vom Gewichte der Rohsubstanz betragenden Wachses kochender Schwefelkohlenstoff angewendet. Ad. Körr übernahm die weitere Prüfung des Wachses, wovon nur 5 Grm. erhalten werden konnten Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff bildet es weisse Blättchen, welche bei 81—82° schmelzen und bei 100° nicht an Gewicht verliren. Die Analysen ergaben Zahlen für die Formel $C_{27}H_{54}O_2$. Diese Zusammensetzung kommt der Cerotinsäure zu, welche sich aus dem chinesischen Wachse (Pe-la) gewinnen lässt. In alkoholischer Lösung reagirt dieselbe sauer, was hingegen bei dem Buchenwachse nicht der Fall ist. Der Schmelzp. der Cerotinsäure liegt bei 79°. Das Buchenwachs wird selbst bei längerem Kochen mit Aetzkali weder in alkoholischer noch in wässriger Lösung angegriffen. Trocknet man es aber mit Kali ein und schmilzt, so erhält man aus der Auflösung der Schmelze nach dem Ansäuern Flocken, welche sich in Alkohol lösen. Die Ausbeute war jedoch zu gering, um weitere Untersuchung zu ermöglichen. Da die analytischen Resultate weder mit der Formel des Cerotinsäure-Cerotyläthers (chines. Wachs) noch mit dem zugehörigen Alkohol übereinstimmten, so spricht diese Untersuchung nicht dafür, dass das Buchenwachs eine dieser Verbindungen ist, sondern es nähert sich in seiner Zusammensetzung am meisten der Cerotinsäure, obwohl ihm eine saure Reaction abging. (Arch. Pharm. [7] **4**. 8.)

**J. Stenhouse** und **Ch. E. Groves,** Ueber die *Einwirkung von Chlor auf Pyrogallol.* Wenn man einen Chlorstrom durch eine Mischung von Pyrogallol und dem doppelten Gewichte Eisessig leitet, so färbt sich die Flüssigkeit, wenn man von aussen abkühlt, bald dunkel, dann purpurroth und zuletzt orangeroth. Nachdem man eine kurze Zeit lang auf 70° erhitzt und die dabei entstandene Kohlensäure und Salzsäure ausgetrieben hat, erhält man beim Abkühlen glänzende Krystalle von *Mairogallol* (von $\mu\alpha\iota\rho\omega$, glänzen), $C_{18}H_7Cl_{11}O_6$, löslich in Wasser, schwer löslich in Aether, wenig löslich in heissem Eisessig; in heisser conc. Salpetersäure löst es sich ebenfalls auf und scheidet sich beim Abkühlen unverändert wieder aus. *Leukogallol,* $C_{16}H_6Cl_{12}O_{12} + 20H_2O$ erhält man, wenn man Pyrogallol in essigs. Lösung mit Chlor unter Abkühlen sättigt, aber nachher nicht erhitzt, sondern mit $^1/_4$ seines Volumens Salzsäure mischt. Nach einiger Zeit erstarrt die ganze Masse zu Krystallen. Dieselben sind im reinen Zustande leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Benzol. Mit Salpetersäure erhitzt zersetzen sie sich unter Entwicklung salpetriger Dämpfe und Entstehung von Chlorpikrin. Schmelzp. 104°. (Chem. N. **31**. 251.)

**Ch. A. Bell,** Ueber die *Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Nitranilide der Salicylsäure.* (Chem. N. **31**. 244.)

**G. H. Beckett** und **C. R. A. Wright**, Ueber die *Einwirkung organischer Säuren und deren Anhydride auf natürliche Alkoloide.* 5. Theil: Einwirkung von Bernsteinsäure, Camphersäure, Oxalsäure und Weinsäure auf Codeïn und Morphin. Erhitzt man Codeïn mit Bernsteinsäure auf 180°, so erhält man, nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{42}N_2O_6 + 2C_2H_4(COOH)_2 = C_{36}H_{40}N_2O_6{<}^{CO.C_2H_4.COOH}_{CO.C_2H_4.COOH} + 2H_2O,$$

eine Verbindung, die sich gegen Säuren als Base, gegen Metalloxyde als Säure verhält; die Salze der ersten Klasse sind beständiger als die der zweiten. Die Substanz krystallisirt aus 80procentigen Alkohol mit 10 aq., und giebt mit Salzsäure

$$C_{36}H_{40}(C_4H_5O_3)_2N_2O_6.2HCl.2H_2O.$$

Die zweibasische, vieratomige Weinsäure polymerisirt das Codeïn und liefert eine verschiedene Classe von Abkömmlingen, und Gleiches ist der Fall mit Oxalsäure. Morphin verhält sich genau wie Codeïn. Beide Basen geben mit Camphersäure analoge Derivate; die Codeïnbase ist

$$C_{36}H_{40}N_2O_6{<}^{CO.C_8H_{14}.COOH}_{CO.C_8H_{14}.COOH} + 6H_2O.$$

Weinsäure und Codeïn giebt bei 160° ein amorphes Tetracodeïnderivat. Mit Oxalsäure bei 150° geschmolzen, entwickeln beide Basen Kohlenoxyd und Kohlensäure, und liefern blos Polymeride, identisch mit den mittels Schwefel- und Phosphorsäure gewonnenen. (Chem. N. **31**. 258; Ber. Chem. Ges. **8**. 779.)

**G. H. Beckett** u. **C. R. A. Wright**, Ueber *Narcëinabkömmlinge.* Narcëin bildet kein bestimmtes Sulphat von mehr basischer Zusammensetzung, als das $C_{23}H_{29}NO_9.H_2SO_4$, das aus einer concentrirten, viel freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung mit 10 aq. krystallisirt. Aus verdünnten und weniger saueren Lösungen scheiden sich unbestimmte Verbindungen aus; mit 50 Thln. Wasser auf 1 Thl. Narcëin und 8—10 Thle. Schwefelsäure erhält man seideglänzende, fasrige Krystalle, deren Zusammensetzung annäherungsweise durch $7(C_{23}H_{29}NO_9).4H_2SO_4 + 10$ aq. ausgedrückt werden kann. Aus noch dünneren Lösungen ergeben sich noch basischere Salze, und gleiche Verbindungen bilden sich beim Digeriren obigen Salzes mit kochendem Wasser und Umkrystallisiren. Das normale Hydrochlorat wird durch fortgesetzte Einwirkung von Wasser in ein basisches, blos 0,25 p. c. Chlor enthaltendes verwandelt, und lässt man dieses aus schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren, so verschwindet das Chlor daraus vollständig. Die Schwefelsäure der basischen Sulphate kann eliminirt werden, wenn man die heisse Lösung des Salzes in eine Sodalösung rinnen und den entstandenen Niederschlag aus Alkohol auskrystallisiren lässt. Mit Jodäthyl geht Narcëin eine krystallisirbare Verbindung ein, $C_{23}H_{19}NO_9.C_2H_5J.2H_2O$, die beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol kein Jodäthyl verliert. Das aus dieser Verbindung durch Silberoxydhydrat gewonnene Aethylhydrat zerfällt spontan in Alkohol und Narcëin; das Platinsalz des Narcëinäthylchlorides verliert Aethyl und wird während des Trocknens zu Narcëinplatinchlorid. Behandlung mit Essigsäureanhydrid führt zu keinem Acetylderivat, liefert aber durch Wasseraustritt mehrere Basen („Apo"-Derivate), darunter eine krystallisirbare, $C_{23}H_{25}NO_7$. Nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) entzieht dem Narcëin einen Theil des Sauerstoffs; allein keine der entstandenen Basen krystallisirt. (Chem.N. **31**. 256; Ber. Chem. Ges. **8**. 778.)

**Jos. Schreder**, Ueber die *Zersetzung einiger Verbindungen aus der aromatischen Reihe durch chlorsaures Kalium und Salzsäure.* 1. *Gallussäure.* Wenn man 3 Thle. chlors. Kalium und 1 Thl. Galluss. in 70 Thln. Wasser von 90°C. auflöst u. allmälig 14 Thle. käuflicher Salzsäure einträgt, so tritt unter Entweichung von Kohlensäure eine lebhafte Reaction ein, und das Product giebt eingedampft einen dicken Syrup, aus welchem sich nach 12stündigem Stehen nadelförmige Krystalle abscheiden. Dieselben sind ausserordentlich leicht löslich und schwer von der dicken Flüssigkeit zu trennen. Im gereinigten Zustande reagiren und schmecken sie stark sauer, lösen sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, sowie in Schwefelkohlenstoff, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen, schmelzen bei 100 bis 102°, sind sublimirbar und schon im Vacuum etwas flüchtig. Die Analyse ergab $C_3H_3Cl_3O_4$. Diese Verbindung, welche mit Leichtigkeit die Carbonate zersetzt, giebt doch nur mit wenigen Basen gut charakterisirte Salze. Von Ammoniak, den ätzenden und kohlensauren Alkalien, dann auch von den alkalischen Erden wird sie vollständig zersetzt (s. u.). Fehling'sche Kupferlösung sowie auch eine Lösung von Silbersalpeter wird rasch reducirt; aus der letzteren scheidet sich überdies AgCl ab. Nur bei Anwendung der Carbonate des Calciums und Bariums gelang es, krystallisirte Salze zu erhalten. Dass man es hier mit einer gechlorten Säure zu thun hat, die nicht mehr der aromatischen Reihe angehört, ist von vornherein klar. Vf. nennt sie *Isotrichlorylycerinsäure* und giebt ihr die Structurformel $CCl_3—C(OH)_2—COOH$, und zwar auf Grund der ganz glatten und quantitativen Spaltung der Säure in Chloroform u. Oxalsäure, wenn man sie mit ätzenden Alkalien zusammenbringt: $C_3H_3Cl_3O_4 = CHCl_3 + C_2H_2O_4$. Einen weiteren u. nicht unwichtigen Beweis für

die gegebene Formel wird man in dem Producte der Reduction dieser Säure mit Zinn und Salzsäure sehen können. Unter diesen Umständen nämlich entsteht aus ihr *Aethylidenmilchsäure*:

$$CCl_3—C(OH)_2—COOH + 4H_2 = CH_3—CH.OH—COOH + H_2O + 3HCl.$$

Aus den dicken Mutterlaugen, welche von der Krystallisation der Isotrichlorglycerinsäure zurückgeblieben waren und noch reichliche Mengen derselben enthielten, konnte man durch nascirenden Wasserstoff, wenn man die Einwirkung nicht bis zu Ende führte, noch eine zweite chlorhaltige Säure abscheiden, deren Formel $C_6H_4Cl_2O_4$ gefunden wurde. Dieselbe schmeckt und reagirt stark sauer, löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser auf und zerfliesst in Alkohol und Aether. Sie reducirt, ähnlich wie Isotrichlorglycerinsäure, Kupfer- und Silbersalze, kann aber mit Alkalien ohne Zersetzung erhitzt werden. Die obige Formel wurde durch Darstellung und Analyse des Barium- und Calciumsalzes bestätigt. Diese Säure wird wohl nur als ein Derivat einer der 4 Isomeren von der Formel $C_6H_6O_4$ (Ita-, Citra-, Mesa- oder Paraconsäure) betrachtet werden können. Sie giebt mit Natriumamalgam in wässriger Lösung Brenzweinsäure. Ihre Entstehung aus der Isotrichlorglycerinsäure entspricht vielleicht der folgenden Formel:

$$2C_3H_3Cl_3O_4 + 6H = C_6H_4Cl_2O_4 + CO_2 + 4HCl + 2H_2O.$$

Endlich wurden neben der zuletzt beschriebenen chlorhaltigen Säure aus dem Producte von der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs noch eine chlorfreie Säure erhalten, welche Vf. ihrer Zusammensetzung u. ihren Eigenschaften nach für *Tricarballylsäure* hält.

2. *Salicylsäure.* Der Versuch, die Salicylsäure in ganz derselben Weise und nach denselben Mengenverhältnissen, die oben bei der Gallussäure angegeben wurden, zu zersetzen, lieferte eine röthlichgelbe Flüssigkeit, aus der sich ziemlich viele rothgelbe Krystalle A ausschieden, die abfiltrirt wurden und als ein Gemenge gechlorter Chinone und gechlorter Salicylsäure erkannt wurden. Durch Destillation des Gemisches mit Wasserdämpfen lässt sich das flüchtige Chlorchinon abtreiben und das in dem Rückstande von der Destillation gebliebene Trichlorchinon und Chloranil durch Kochen mit Kalilauge zerstören. Beim Absättigen der dadurch entstandenen rothbraunen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure fiel eine nadelförmige Rohkrystallisation heraus, aus welcher die reine Substanz dadurch gewonnen wurde, dass die heisse wässerige Lösung mit Thierkohle gekocht und diese hinterher mit Alkohol ausgezogen wurde. Es genügt dann den alkoholischen Auszug mit Wasser bis zur Trübung zu versetzen, um bald haarfeine, blendend weisse Nadeln zu erhalten, welche als Bichlorsalicylsäure erkannt wurden. Ihr Chlorgehalt wurde zu 34,14 p. c. gefunden, während die Rechnung 34,29 p. c. verlangt. Die Säure giebt noch die violette Eisenreaction der Salicylsäure und lässt sich durch Natriumamalgam in diese überführen. Die von der Rohkrystallisation A abfiltrirte Flüssigkeit gab an Aether noch viel darin Lösliches ab. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein dicklicher Syrup, der nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt, in welchem neben gechlorten Chinonen die Gegenwart einer ziemlichen Menge von Isotrichlorglycerinsäure schon durch das reiche Auftreten von Chloroform beim Erwärmen mit Kalilauge und die Gegenwart der Oxalsäure in dem Rückstande nachgewiesen werden konnte.

3. *Phenol.* — Die Flüssigkeit, aus welcher sich, wenn man nach dem Stenhouse'schen Verfahren der Darstellung des Chloranils aus Phenol arbeitet, die Hauptmasse der gechlorten Chinone abgeschieden hat, enthält gleichfalls noch eine ziemliche Menge mit Aether ausziehbarer Substanz, welche noch aus einem Reste gelöst gebliebener gechlorter Chinone und Isotrichlorglycerinsäure besteht. Der Nachweis der letzteren wurde so geführt, wie bei der Salicylsäure.

Das Auftreten der Isotrichlorglycerinsäure unter den Producten der Einwirkung des chlorsauren Kaliums und der Salzsäure auf Gallussäure, Salicylsäure und Phenol steht offenbar im Zusammenhange mit der höchst interessanten, von Linnemann und v. Zotta (C.-Bl. 1871. 818) beobachteten Thatsache, dass unter bestimmten Verhältnissen auch umgekehrt das Glycerin in Phenol übergehen kann. (Ann. Chem. **177**. 282.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**C. Brown,** Agriculturchemische Untersuchungen über die *Theepflanzungen Indiens.* (Chem. N. **31**. 256.)

**H. Weiske,** Ueber die *Zusammensetzung der Knochen bei verschiedener Ernährung* (vgl. C.-Bl. 1874. 123). Forster hatte aus Versuchen u. A. geschlossen, dass die Knochen bei Entziehung von Mineralsubstanzen in der Nahrung Phosphorsäure verlieren, wenn auch der Verlust bei der grossen Menge normal darin enthaltener Phosphorsäure so gering sei, dass er durch Analysen nicht sicher nachgewiesen werden kann. Vf. wendet dagegen ein, dass F. die Abgabe von Stickstoff während des Versuches ausschliesslich auf Muskelsubstanz berechnet, während sich sehr wohl die Knochen daran betheiligt haben können. Rechnet man von 50,7 Grm. abgegebenem Stickstoff nur 3,6 Grm. als von den Knochen stammend, so mussten damit gleichzeitig die von F. berechneten 17,3 Grm. Phosphorsäure abgegeben

sein, und die Knochen brauchten nicht ärmer an Phosphorsäure geworden zu sein. Als Ursache der pathologischen Knochenbrüchigkeit ist eine solche sicher nicht anzunehmen, da das Futter, nach welchem dieselbe beobachtet ist, nur ganz unbedeutend vom normalen abweicht und auch die Untersuchung der kranken Knochen selbst nichts derartiges zeigt. Vf. führt vergleichende Untersuchungen von einem derartigen Knochen und von gesunden an. Der erkrankte Knochen enthält weit mehr Knochenmark, 51,12 p. c. des Gesammtknochens gegen 33,03, und dasselbe enthält weit mehr Fett, nämlich 59,9 p. c. gegen 12,02 p. c. beim gesunden Knochen. Die Beckenknochen der in der dritten Abhandlung (a. a. O.) erwähnten Lämmer zeigten keine derartigen Unterschiede, wohl aber Differenzen im Gewicht. Da das Anfangsgewicht der betreffenden Knochen nicht bekannt, auch nicht geschätzt werden konnte, so bleibt es zweifelhaft, ob bei der abnormen Ernährung eine Gewichtsabnahme der Knochen stattgefunden hat. Vf. stellte daher neue Versuche an einer Anzahl circa 5 Monat alter Kaninchen an, die theils normal, theils mineralstoffarm ernährt wurden. Als Futter diente im letzteren Fall mit Salzsäure erschöpfte Gerste, deren Asche nur Spuren von Kalk enthielt. Gleichzeitig sollte dabei festgestellt werden, ob bei diesem Futter der Kalk in den Knochen durch Strontian oder Magnesia ersetzt werden könnte. Gleichzeitig musste festgestellt werden, wie sich die Knochen am Kaninchen bei verhungernden Thieren verhielten. Die Versuche gestalteten sich darnach folgendermaassen: No. I bei Beginn des Versuchs getödtet 5 Monat alt; No. II und III erhielt kalkfreie Gerste und destillirtes Wasser; IV und V ausserdem Strontiumphosphat, VI und VII dasselbe Futter mit Magnesiumphosphat, VIII normal genährt, IX und X Hungerkaninchen, XI und XII normal genährt. Bei sämmtlichen Thieren wurde, nachdem sie gestorben, resp. getödtet, die Knochen vollständig herauspräperirt, gereinigt und gewogen. Es ergab sich so eine Verminderung des Knochenskelets an Gewicht sowohl bei völliger Nahrungsentziehung, wie bei mineralstoffarmer Nahrung. Im Verhältniss zum Körpergewicht erscheint die Knochenmenge bei den Hungerkaninchen grösser, als bei den normalen, da die Abnahme des Körpergewichts doch vorwiegend auf Kosten der Weichtheile erfolgt. Die Knochen waren alle von normaler Beschaffenheit und nicht brüchig; nur die Markräume etwas erweitert, der Fettgehalt sehr gering. Von allen Knochen wurden Bestimmungen des Aschengehaltes, der Phosphorsäure, des Kalks und der Magnesia gemacht. Die Zahlen für die letzteren liegen so nahe aneinander, dass sie als übereinstimmend angesehen werden können. Etwas grössere Differenzen finden sich im procentischen Aschengehalte. Normal betrug derselbe 65,62 des Knochens; die geringste Zahl zeigt V: 63,97, jedoch sind auch diese Differenzen zu gering und zu wenig proportional der Dauer des Versuches, um den Schluss zu rechtfertigen, dass eine Verarmung der Knochen an Mineralsubstanz Statt gefunden habe. (Nach Ansicht E. Salkowski's bedingt die Wahl noch wachsender Thiere zu diesem Versuche sehr störende Complicationen.) Eine Vermehrung der Magnesia in Versuch VI und VII war nicht zu constatiren, Strontian bei IV und V nur spurweise nachweisbar. Die entgegenstehenden Resultate von König führt Vf. theils auf mangelhafte Reinigung der Knochen, theils auf eine unzureichende Trennung des Kalks von Strontian zurück. (Med. C.-Bl. 13. 503.)

**G. Bunge**, Der *Kali-, Natron- und Chlorgehalt der Milch*, verglichen mit dem anderer Nahrungsmittel und des Gesammtorganismus der Säugethiere. Vf. leitet aus seinen zahlreichen Beobachtungen folgende Schlussfolgerungen ab: 1. Der Natrongehalt ganzer Thiere zeigt innerhalb der Reihe der Säugethiere nicht sehr erhebliche Schwankungen. Auf 1 Kilo Körpergewicht kommt im Maximum 2,666 Grm. Natron, im Minimum 1,63. Bei niederen kann er bis auf eine äusserst niedrige Zahl sinken; der Natrongehalt der Puppen des Mondfleckschmetterlinges (Pygaera Bucepha) beträgt auf 1000 Thle. Trockensubstanz nur 0,247 Grm. Der Kaligehalt schwankt bei Säugethieren von 2,605 Grm. pro 1 Kilo Körpergewicht bis 3,28 Grm.. Bei den Pflanzenfressern überwiegt das Kali ein wenig, bei den Fleischfressern das Natron. 2. Der Kali-, Natron- und Chlorgehalt der Milch ändert sich mit der Nahrung, jedoch nur in gewissen Grenzen. 3. Die Milch der Fleischfresser zeigt im Kali, Natron und Aschenbestandtheilen überhaupt fast genau das Verhältniss, das zum Wachsthume erforderlich ist: auf 1 Aequivalent Natron 0,8 Aequivalente Kali. 4. Beim jungen Pflanzenfresser kommt auf 1 Aeq. Natron 1,2 Aeq. Kali. Auch in der Milch der Pflanzenfresser (Kuh, Stute, Schaf) findet sich annähernd dasselbe relative Verhältniss, jedoch bei fortgesetzter Ernährung mit kalireichen Futterstoffen ist der Kaligehalt erheblich steigend, so dass das Verhältniss von Kali zu Natron 5,6 Aeq. : 1 Aeq. wird. 5. In der Frauenmilch schwankt Kali zu Natron von 1,3—4,4 Aeq. Kali auf 1 Aeq. Natron. 6. In allen wichtigen vegetabilischen Nahrungsmitteln ist das Verhältniss von Kali zu Natron ein weit höheres, als in der Milch: es schwankt von 14—110 Aeq. Kali auf 1 Aeq. Natron. Betrachtet man das Verhältniss von Kali zu Natron in der Milch als das für die Ernährung günstigste, so folgt daraus, dass die vegetabilischen Nahrungsmittel einen Zusatz von Kochsalz erfordern. Am reichsten an Kalisalzen sind die Kartoffeln. Vf. berechnet die Kalimenge, die ein vorwiegend mit Kartoffeln sich nährender Mensch zu sich nimmt auf 40—100 Grm. und ist der

Ansicht, dass diese grossen Mengen Kalisalze durchaus nicht gleichgültig seien, namentlich die Schleimhaut des Intestinaltractus afficiren müssten. (Med. C.-Bl. 13. 518.)

**Ed. Hirschsohn,** Vergleichende Untersuchungen der wichtigeren, im Handel vorkommenden Sorten des *Galbanum-* und *Ammoniakgummis.* (Pharm. Ztschr. für Russl. 14. 225.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**J. W. Mallet,** *Achromatit*, ein neues Blei-Molybdän-Arsenat von Mexico. Das Mineral hat die Zusammensetzung $3[3PC_2(AsO_4)_2 + PbCl_2].4(Pb_7MoO_8)$ und tritt mit Eisenoxyd gemischt auf. (Chem. N. 31. 276; Ber. Chem. Ges. 8. 831.)

**J. A. Phillips,** Ueber die Structur und Zusammensetzung gewisser *Pseudomorphosen von der Gestalt des Orthoklas* Krystalle höchst merkwürdiger Art finden sich bei Huel Coates in Cornwall. Es sind Feldspathkrystalle, aus welchen das Kali eliminirt und durch Zinnoxyd und andere Metalle ersetzt worden ist. (Chem. N. 31. 256.)

**Credner,** Ueber die *Entstehungsweise der granitischen Gänge des sächs. Granulitgebirges.* In dem sächsischen Granulitgebirge treten Hunderte von granitischen, syenitischen und pegmatitischen Gängen auf. Ihre Mächtigkeit ist unbedeutend, ihr Verlauf unregelmässig, ihre Ausdehnung unbeträchtlich, ihre Streichrichtung gesetzlos. Sehr auffällig und höchst bedeutsam sind die Structurformen, welche die mineralische Ausfüllungsmasse dieser Gänge aufweist und welche oft lebhaft an diejenigen der erzführenden Mineralgänge erinnern. Namentlich gilt dies von der stengeligen, der symmetrisch-lagenförmigen, der cocardenartigen, der geschlossen-drüsenförmigen und der centraldrusigen Structur. Die Aehnlichkeit zwischen den Structurverhältnissen dieser granitischen und der erzführenden Kalkspath-, Schwerspath- oder Quarzgänge lässt auf analoge Bildungsweise beider Vorkommnisse schliessen. Da nun nicht der geringste Zweifel obwaltet, dass die Erzgänge nichts sind, als in Spaltenräumen aus wässerigen Lösungen vor sich gegangene Mineralausscheidungen, so liegt auch für die granitischen Gänge die nämliche Deutung nahe. Diese gestaltet sich aus folgenden Gründen zu einer höchst naturgemässen: 1. Durch anderweitiges Einzelvorkommen von fast sämmtlichen mineralischen Bestandtheilen der granitischen Gänge des sächs. Granulitgebirges ist constatirt, dass sie sich in der That aus wässerigen Lösungen abzuscheiden im Stande sind. 2. Reste dieser letzteren sind uns in Form zahlloser Flüssigkeitseinschlüsse innerhalb der Bestandtheile der granitischen Gänge überliefert worden. Der nicht unübliche Schluss: „der Granit ist reich an Flüssigkeitseinschlüssen, folglich sind bei seiner Eruption Wasserdämpfe oder überhitzte Wasser betheiligt gewesen", dieser Schluss ist durchaus ungerechtfertigt, so lange nicht auch Reste des Schmelzflusses, also Glaseier und glasige Zwischendrängungsmasse nachgewiesen werden, was bis jetzt noch nicht der Fall gewesen ist. Für unsere Gänge läst sich nur die Gegenwart von Wasser bei deren Entstehung beweisen. 3. Die Structurformen unserer Gänge gestatten überhaupt keine andere Deutung als die einer hydrochemischen Genesis. Bald zwingen sich die an den Salbändern anschiessenden Mineralien dadurch, dass sie sich gegenseitig in ihrer normalen Ausdehnung in die Breite hinderten, zu unverhältnissmässiger Entwicklung in die Länge, also zu stengeligen Formen. Dieselben müssen bei fortdauernder Zufuhr der mineralischen Lösung in der Mitte gegen einander stossen und bilden dann hier ohne innig mit einander zu verwachsen, eine centrale Naht (also stengelige Structur mit Centralnaht). Zuweilen aber hörte der Zufluss der Lösung auf, ehe die von beiden Salbädern aus auf einander zuwachsenden Mineralindividuen zu gegenseitiger Berührung gelangten u. diese lassen dann eine von den Krystallenden der granitischen Bestandtheile gebildete Drusenspalte offen (also centraldrusische Structur), oder es ändert sich die substantielle Beschaffenheit der Mineralsolution, dann wird die centrale Drusenspalte von einer anders beschaffenen Mineralmasse ausgefüllt, in welche die Krystallenden der bisherigen Centraldruse hineinragen (also geschlossen-drusenförmige Structur). Die symmetrisch-lagenförmige Textur ist nichts Anderes als eine der Unterlage der sich ausscheidenden Bestandtheile parallele in diesem Falle geneigte oder verticale Schichtung und für Gänge das nämliche Kriterium wässerigen Absatzes wie für die geschichteten Formationsreihen. Jede Lage entspricht einer periodischen Zuströmung von mineralischer Lösung, jeder Wechsel in der Structur und in den Gemengtheilen dieser Lagen einer Aenderung der zufliessenden Lösung. Nur als eine Modification der symmetrischen ist die concentrisch-lagenförmige oder cocardenartige Structur aufzufassen: überall ist es das Nebengestein, auf welchem die Gangmineralien anschossen, mochte dasselbe nun seine ebenen Spaltenwandungen oder in den Spaltenraum hineinragende, sich später losziehende Ecken als Basis für die Krystallbildung bieten. Aehnlich wie die erwähnten, nur an den Salbändern mit einer granitischen Krystallkruste bedeckten Spalten repräsentiren sowohl die zahlreichen mit kleineren oder grösseren Mediandrusen versehenen, wie gewisse zellig-drusige Granitgänge eine noch nicht abgeschlossene, mehr oder weniger unfertige Gangbildung. Jede dieser Krystalldrusen stellt die Wachsthumsfläche einer Granitpartie vor, — ihre Krystalle sind nichts als die noch freien vorgeschobenen Enden der weiter hinten zu granitischem Aggregat verbundenen

Gesteinsbestandtheile, — sie sind nichts als die granitischen Keime, welche in die nährende Mineralsolution der Drusen- und Spaltenräume eindringen. Werden letztere infolge des nach Innen vorschreitenden Wachsthumes so eng, dass die am Weitesten vorgeschobenen Krystalle auf solche der gegenüber liegenden Seite stossen, so werden sie in ihrem Fortwachsen gehindert und erhalten abnormale Endausbildung. Aus dem Obigen ergiebt sich, dass die granitischen Gänge des sächsischen Granulitgebirges Ausscheidungen aus wässerigen Minerallösungen sind. (Sitzungsber. d. naturf. Ges. z. Leipz. 1875. 3.)

## 7. Analytische Chemie.

**K. Kraut,** Ueber die *Bestimmung der phosphorigen Säure;* nach Versuchen von A. Prinzhorn und H. Precht. Phosphorige Säure lässt sich sehr bequem und genau mit Hülfe von Quecksilberchlorid bestimmen (H. Rose), wenn man das phosphorigsaure Salz in Salzsäure löst, einen Ueberschuss von gepulvertem Quecksilberchlorid hinzufügt und im Wasserbade erhitzt, bis sich das Quecksilberchlorür rasch und vollständig absetzt, wozu gegen zwei Stunden erforderlich sind. Wenn das Filtrat auch bei vollem Kochen über die Lampe keine Trübung mehr erleidet, sammelt man das abgeschiedene Quecksilberchlorür auf einem gewogenen Filter und wägt nach dem Trocknen bei 100°. Befreit man alsdann das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Quecksilber und nöthigenfalls auch von solchen Basen, welche die Phosphorsäurebestimmung beeinträchtigen, so ergiebt die Fällung mit dem Chlormagnesiumammoniak den Gesammtgehalt an Phosphorsäure und somit eine Controle für die Reinheit der angewandten Substanz. (Ann. **177.** 274.)

**F. M. Lyte,** *Volumetrische Bestimmung des Zinks.* (Chem. N. **31.** 222.)

**J. W. Mallet,** *Neue Reactionen für Wolfram.* Vf. findet, widersprechend den Angaben der meisten Handbücher, dass der durch Salzsäure in der Lösung eines wolframsauren Alkalis hervorgerufene Niederschlag im Ueberschusse des conc. Fällungsmittels löslich ist. Bringt man Stückchen von Zink in diese Lösung, so färbt sich dieselbe nach und nach in verschiedener Weise; namentlich tritt ein schönes Magentaroth auf. Versetzt man die Lösung, vor dem Eintragen des Zinkes, mit Kaliumsulphocyanat, so wird sie grün; ist aber die Lösung ziemlich verdünnt, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne Amethystfarbe an. (Chem. N. **31.** 276; Ber. Chem. Ges. **8.** 831.)

**Thibault,** Modification der *Stickstoffbestimmung* nach Will und Varrentrapp. Der Apparat hierzu besteht aus einer eisernen Röhre von 20 Mmtr. innerem Durchmesser und 90 Cmtr. Länge, welche man in einen gewöhnlichen Gasverbrennungsofen legt, so das jedes Ende noch um 15 Cmtr. herausragt. Das Rohr ist an beiden Enden mit durchbohrten Korken verschlossen, in welchen kurze Glasröhren stecken. Das hintere Ende kann mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate verbunden werden. Um die innere Fläche des eisernen Rohres zu reinigen, leitet man zuerst einen Wasserstoffstrom durch und erhitzt das Rohr seiner ganzen Länge nach zum Glühen. Darauf lässt man erkalten und bringt eine Schicht grobkörnigen Natronkalk hinein, welcher die ganze innere Weite des Rohres auf eine Länge von 35 Cmtr. ausfüllt. Man schiebt vor und hinter den Natronkalk zwei Eisendrahtspiralen, welche jenen an seiner Stelle halten. In den leeren Raum hinter den Natronkalk wird ein Eisenblechschiffchen gebracht, welches man mittels eines Eisendrahtes herausziehen und hineinschieben kann. Dasselbe ist etwa 20 Cmtr. lang. Die Ausführung der Analyse ist sehr einfach. Man füllt das Schiffchen zu $^3/_4$ mit pulverförmigem Natronkalk, leitet einen Wasserstoffstrom hindurch und glüht etwa 10 Minuten lang. Dann löscht man die Lampen aus, und sobald sich das Rohr genügend abgekühlt hat, hält man den Wasserstoffstrom an, zieht das Schiffchen heraus, setzt es auf ein reines Kupferblech, nimmt mittels eines Platinlöffels einen Theil des Natronkalkes heraus, schüttet denselben in eine Messinghülse, bringt die zu untersuchende Substanz auf den im Schiffchen gebliebenen Rest des Natronkalkes, schüttet den herausgenommenen Antheil darauf, schiebt das Schiffchen rasch in die Verbrennungsröhre, welche vorher mit dem Ammoniakabsorptionsrohr verbunden war, verschliesst jene und setzt den Wasserstoffstrom wieder in Gang. Die Verbrennung geschieht dann wie gewöhnlich, indem man das Schiffchen vom vorderen nach dem hinteren Ende zu erhitzt. Das Ende der Analyse sieht man durch Vergleichung der Gasblasen in der Waschflasche mit denen im Stickstoffapparate. Nach Entfernung des letzteren erhitzt man das Rohr im Wasserstoffstrom eine Zeit lang zum starken Glühen, um die im Natronkalk condensirten Kohlenwasserstoffe zu verjagen, schiebt nach geeigneter Vorbereitung ein neues Schiffchen hinein u. s. f. (Journ. Pharm. Chim. [4] **22.** 39.)

## 8. Technische Chemie.

**R. Hasenclever,** *Fabrication von Schwefelsäure.* (Pol. J. **216.** 513; **217.** 41. 139.)

**S. Cabot,** Ueber die *Zersetzung von Salzen durch überhitzten Dampf.* (Chem. N. **31.** 243.)

**J. T. Colemann,** Ueber die *Einwirkung von Druck und Kälte auf die gasförmigen Destillationsproducte von bituminösen Schiefern.* Bei einer Temperatur von 0° F. und einem

Druck von 140 Pfd. auf den Quadratzoll verdichtet sich ein Theil dieser Gase zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen vom spec. Gewicht 0,680. 1000 C.-C. des Gases geben etwa eine Gallone dieser Flüssigkeit. Das nicht verdichtete Gas brennt dann mit blauer, nicht leuchtender Flamme. (Chem. N. **31**. 256.)

**A. Javorsky** und **E. Priwoznik**, Ueber die *Gewinnung von Silber* aus gusseisernen, beim Münzbetriebe verwendeten Schmelztiegeln. (Oest. Ztschr. **23**. 301.)

**S. Jenny**, Ueber *Türkischrothfärberei*. (Must.-Z. **24**. 90. 106. 114. 122. 129. 146. 154. 170. 178. 186. 194. 202. 210. 218. 226. 234.)

---

# Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure und anderer aromatischer Säuren,

von

Ernst von Meyer und H. Kolbe.

(Schluss.)

Ueber den Einfluss, welchen die Salicylsäure auf das *Amygdalin* zersetzende Emulsin ausübt, sind bis jetzt nur einige qualitative Versuche angestellt (C.-Bl. 1875. 375). Wirkt Salicylsäure auf das Emulsin ebenso ein, wie auf Hefe, so muss bei bestimmten, durch den Versuch zu ermittelnden Verhältnissen von Emulsin, Amygdalin und Salicylsäure, resp. Wasser, die Zersetzung des Amygdalins entweder ganz unterbleiben, das Emulsin also total unwirksam werden, oder es wird nur ein Theil desselben zur Wirksamkeit gelangen.

Da man in der bei der Reaction entstehenden Menge Blausäure einen Gradmesser für die Menge des zersetzten Amygdalins besitzt, und da demnach die Menge der gebildeten Blausäure einen Rückschluss auf die Quantität des activen Emulsins machen lässt, so haben wir in dieser Richtung einige Parallelversuche angestellt. Dieselben haben auf das Bestimmteste ergeben, dass die Salicylsäure auf die Wirksamkeit des Emulsins einen hemmenden Einfluss übt, indem mit Zufuhr einer grösseren Menge Salicylsäure eine zunehmende Quantität Emulsin wirkungslos wird, dass aber ihre gährungshemmende Kraft dem Emulsin gegenüber lange nicht so intensiv ist, wie sie sich gegen Hefe äussert. In letzterer Hinsicht bestätigen unsere Versuche die Ergebnisse einer Untersuchung von Schaer, über welche später zu berichten ist.

Zu unseren Versuchen diente reines Amygdalin, welches in den meisten Fällen in dem Salicylsäure enthaltenden Volumen Wasser gelöst wurde. Diese Lösung, aus welcher immer ein Theil Salicylsäure wieder auskrystallisirt war, wurde mit einer abgewogenen Menge durch Auspressen und Ausziehen mit Aether sorgfältig entölter süsser Mandeln versetzt u. damit gut durchgerührt. Nach meist 24 stündigem Stehen in einem verschlossenen Gefässe wurde das Ganze der Destillation unterworfen, das in der vorgelegten salpetersauren Silberlösung erzeugte Cyansilber abfiltrirt, in Ammoniak gelöst und ungesäumt durch Salpetersäure wieder gefällt, hernach bei 100° getrocknet und gewogen.

Bei dem ersten der folgenden Versuche wurde keine Salicylsäure zugesetzt:

Versuch 22. — Zu einer Lösung von 2,5 Grm. Amygdalin in 100 Wasser wurden 5 Grm. in der angegebenen Weise entölter süsser Mandeln als Pulver zersetzt, und das Ganze, wie angegeben, behandelt. Es resultirte 0,675 Grm Cyansilber, entsprechend 0,135 Grm. Cyanwasserstoff. Die angewandten 2,5 Grm. Amygdalin müssten 0,132 Grm. Blausäure liefern, was mit der gefundenen Menge (0,135 Grm.) gut übereinstimmt.

Bei den folgenden Versuchen wurde jedes Mal dieselbe Menge Amygdalin verwandt, und die zugefügte Salicylsäurelösung so hergestellt, dass Salicylsäure und Wasser stets in dem Verhältnisse von 1 : 100 vorhanden waren. Es wurde dann der Einfluss studirt, welchen auf solche Mischungen verschiedene Mengen Mandelpulver ausübten, d. h. die Mengen von Blausäure bestimmt, welche jedes Mal aus den 2,5 Grm. Amygdalin erzeugt waren.

Versuch 23. — Versuchsflüssigkeit: { 2,5 Grm. Amygdalin<br>1,0 Grm. Salicylsäure<br>100 Grm. Wasser

Nach Zusatz von 5 Grm. Mandelpulver war mehrere Stunden darauf absolut kein Geruch nach Bittermandelöl wahrzunehmen. In kurzen Pausen wurden darauf erst 3 und dann noch 2 Grm. Mandelpulver eingetragen. Erst nach Zusatz der letzten Portion machte sich Bittermandelölgeruch deutlich bemerkbar. Die Menge des durch nachherige Destillation gewonnenen Cyansilbers betrug 0,5195 Grm., entsprechend 0,1044 Grm. Cyanwasserstoff.

Da 2,5 Grm. Amygdalin mit 5 Grm. Mandelpulver 0,132 Grm. Blausäure liefern (vgl. Vers. 22), und da der in diesem Versuche gebildeten Blausäuremenge (0,1044 Grm.) nur 1,96 Grm. Amygdalin entsprechen, so ist ersichtlich, dass das eine Grm. Salicylsäure von den im Ganzen zugefügten 10 Grm. Mandelpulver einen beträchtlichen Theil unwirksam gemacht hat.

Versuch 24. — Versuchsflüssigkeit: { 2,5 Grm. Amygdalin<br>1,5 Grm. Salicylsäure<br>150 Grm. Wasser

Nach Zusatz von 12 Grm. Mandelpulver trat nach einiger Zeit deutlicher Bittermandelölgeruch auf. Aus dieser Mischung wurden nachher gewonnen 0,168 Grm. Cyansilber, entsprechend 0,0337 Grm. Cyanwasserstoff, welcher 0,638 Grm. zersetztem Amygdalin entspricht.

Bei Anwendung von 12 Grm. Mandelpulver auf 1,5 Grm. Salicylsäure, in 150 Grm Wasser gelöst, oder, was gleichbedeutend ist, bei Anwendung von 8 Grm. Mandelpulver auf 1 Grm. Salicyls. in 100 Grm. Wasser gelöst, sind demnach von den 2,5 Grm. Amygdalin 1,862 Grm., also 75 p. c. unzersetzt geblieben.

Versuch 25. — Versuchsflüssigkeit: { 2,5 Grm. Amygdalin<br>2,0 Grm. Salicylsäure<br>200 Grm. Wasser

15 Grm. Mandelpulver bewirkten in jener Mischung erst nach einiger Zeit eine Zersetzung und schwachen Bittermandelölgeruch. Bei der Destillation lieferte dieselbe 0,120 Grm. Cyansilber, entsprechend 0,024 Grm. Cyanwasserstoff, welche Menge von 0,457 Grm. Amygdalin herrührt, so dass 2,043 Grm. derselben unzersetzt geblieben sind.

Das Verhältniss zwischen den Mengen angewandter Salicylsäure und Mandelpulvers war im vorigen Versuche 1 : 8, in diesem letzten Versuche 1 : 7,5. Diese geringe Verminderung des Mandelzusatzes hat zur Folge, dass, statt der 75 p. c. Amygdalin im vorigen Versuche, nahezu 82 p. c. davon unzerlegt geblieben sind.

Versuch 26. — Versuchsflüssigkeit: { 2,5 Grm. Amygdalin<br>1,5 Grm. Salicylsäure<br>150 Grm. Wasser

In dieser Mischung, welche dieselben Gemengtheile enthält, wie bei Versuch 24, wurden statt 12 Grm. Mandelpulver, wie bei Versuch 24, nur 10 Grm. eingerührt. Selbst nach mehreren Stunden machte sich nur sehr schwacher Bittermandelölgeruch bemerkbar und das Gewicht des daraus gewonnenen Cyansilbers betrug blos 0,068 Grm., entsprechend 0,014 Grm. Cyanwasserstoff, welche sich von 0,256 Grm. Amygdalin herleiten. Es waren also von 2,5 Grm. Amygdalin 2,244 Grm., d. i. gegen 90 p. c., unzersetzt geblieben.

Vers. 27. — Versuchsflüssigkeit: { 2,5 Grm. Amygdalin<br>1,0 Grm. Salicylsäure<br>100 Grm. Wasser

Diese Mischung mit 5 Grm. Mandelpulver versetzt, zeigte nach mehreren Stunden keinen und nach 24 Stunden einen äusserst schwachen Geruch nach Bittermandelöl. Nach der Destillation wurden 0,016 Grm. Cyansilber erhalten, entsprechend 0,0032 Grm. Cyanwasserstoff, welche sich von 0,0606 Grm. Amygdalin ableiten. Demnach sind von den 2,5 Grm. Amygdalin 2,44 Grm., d. i. 97,6 p. c., unzersetzt geblieben.

Es ist zu erwarten, dass die Wirkung der Salicylsäure auf Emulsin erfolgreicher ist, wenn letzteres, bevor es mit Amygdalin zusammenkommt, mit Salicylsäurelösung versetzt wird. Diese Vermuthung erhielt durch das Ergebniss des folgenden Versuches volle Bestätigung.

Versuch 28. — 7 Grm. Mandelpulver wurden mit 100 Grm Wasser, welches 1 Grm. Salicyls. enthielt, zusammengebracht und gut durchgerührt. Nach Verlauf einer Stunde wurden 2,5 Grm. Amygdalin zugefügt und das Ganze 24 Stunden sich überlassen. Die bei der Destillation übergegangene Blausäure lieferte 0,014 Grm. Cyansilber, 0,003 Grm. Blausäure entsprechend, welche aus

der Zersetzung von nur 0,053 Grm. Amygdalin hervorgegangen ist. Demnach sind 97,9 p. c. Amygdalin infolge der gährungshemmenden Wirkung der Salicylsäure auf das Emulsin unangetastet geblieben.

So wahrscheinlich es ist, dass das Emulsin durch Salicylsäure ebenso wie durch Carbolsäure coagulirt wird, und dass dasselbe eben dadurch seine Wirkung verliert, so haben wir doch, da unseres Wissens darüber noch kein Versuch veröffentlicht ist, uns davon vergewissern zu sollen geglaubt. Der Versuch war leicht angestellt und ergab, dass sowohl Hühnereiweiss wie Emulsinlösung durch wässerige Lösung von Salicylsäure coagulirt wird, und ferner, dass so coagulirtes Emulsin auf Amygdalin nicht mehr zersetzend einwirkt.

Wir fassen die gewonnenen Resultate in folgenden Sätzen kurz zusammen:

1. Die Menge Bierhefe, welche durch Salicylsäure unwirksam gemacht wird, nimmt, bei gleichen Flüssigkeitsmengen, mit der Menge zugefügter Salicylsäure unverhältnissmässig stark und in einem viel grösseren Verhältnisse zu, als den wachsenden Salicylsäuremengen direct entspricht, was daraus hervorgeht, dass in einem Liter Zuckerlösung 0,25 Grm. Salicylsäure 1 Grm. Hefe, 0,5 Grm. Salicylsäure 15 Grm. Hefe, 0,75 Grm. Salicylsäure 55 Grm. Hefe zu tödten vermag. Während also die Salicylsäure im Verhältnisse von 1 : 2 : 3 wächst, stehen die davon getödteten Hefenmengen im Verhältnisse von 1 : 15 : 55 (Versuch 1—5).

2. Unterhalb gewisser Grenzen, z. B. bei Anwendung von weniger als 0,40 Grm. Salicylsäure auf 1 Liter Zuckerlösung nimmt die gährungshemmende Kraft in viel geringerem Grade ab, als sie oberhalb jener Grenzen wächst, wodurch es zu erklären ist, dass nach NEUBAUER's Versuchen sehr geringe Mengen von Salicylsäure noch sehr kleine Hefenmengen im Moste unwirksam zu machen vermögen.

3. Die gährungshemmende Wirkung, welche eine bestimmte Menge Salicyls. in einer Zuckerlösung auf eine bestimmte Menge Hefe ausübt, ist nicht unter allen Umständen dieselbe; sie hängt wesentlich von dem Grade der Verdünnung der Gährungsflüssigkeit ab und steht im umgekehrten Verhältnisse zu der Menge der letzteren, während der Zuckergehalt derselben, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, keinen merklichen Einfluss ausübt (Versuch 6—11).

4. Zur Sistirung der eingeleiteten Gährung in reiner Zuckerlösung genügen dieselben minimalen Mengen Salicylsäure, welche, wenn sie gleich zu Anfang zugesetzt wären, die Gährung sogleich unterdrückt haben würden (Versuch 12—14).

5. Die Hefe, welche durch Berührung mit Salicylsäure ihre Eigenschaft, Zuckerlösung in Gährung zu versetzen, eingebüsst hat, ist dieser Kraft dauernd verlustig geworden. Sie vermag nachher, auch wenn durch Auswaschen alle Salicylsäure entfernt ist, in neuer Zuckerlösung keine Gährung mehr hervorzurufen (Versuch 15 und 16).

6. Die Salicylsäure erleidet in einer mit Hefe versetzten Zuckerlösung selbst keine chemische Veränderung, auch wenn die Hefenmenge so beträchtlich ist, dass sie durch die Salicylsäure nicht ganz abgetödtet wird (Versuch 17—19).

7. In Salicylsäure haltenden Zuckerlösungen können sehr grosse Mengen Hefe durch die Salicylsäure unwirksam gemacht und getödtet werden, wenn die Hefe nach und nach in kleineren Portionen eingetragen wird (Versuch 20 u. 21).

8. Die Salicylsäure übt auch auf Amygdalin zersetzendes Emulsin gährungshemmende Kraft aus, wenn schon in geringerem Grade, als sie die Wirkung der Hefe vernichtet, und vermag in einprocentiger Lösung das in dem fünf- bis siebenfachen Gewichte entölter süsser Mandeln enthaltene Emulsin, jedenfalls infolge der Coagulirung des letzteren, unwirksam zu machen. Mit Vermehrung des Mandelmehles gelangt nur die jene Grenzmenge überschreitende Quantität Emulsin zur Wirkung (Versuch 22 bis 28).

Im Anschlusse an obige Versuche haben wir vergleichsweise noch die gährungshemmende Wirkung anderer der Salicylsäure nahe stehender aromatischer Säuren studirt, worüber wir nachstehendes kurze Referat geben.

Die der Salicylsäure homologe *Kresotinsäure* besitzt nach vorläufigen Versuchen, welche der Eine von uns (C.-Bl. 1875. 172) veröffentlicht hat, ebenso starke gährungshemmende Kraft wie die Salicylsäure. Wir haben diese Versuche mit der Kresotinsäure wiederholt, welche aus dem constant bei 203° siedenden Kresol gewonnen war, und gleiches Resultat damit erhalten.

Die *Benzoësäure* wirkt auch hemmend auf die Alkoholgährung ein, aber in viel geringerem Grade als die Salicylsäure.

Versuch 29. — Versuchsflüssigkeit: { 1 Liter Zuckerlösung / 0,5 Grm. Benzoësäure

Zusatz von 5 Grm. Hefe bewirkte lebhafte Gährung, welche nach Hinzufügen von weiteren 0,5 Grm. Benzoësäure zwar verlangsamt, aber nicht aufgehoben wurde.

Versuch 30. — Versuchsflüssigkeit: { 1 Liter Zuckerlösung / 0,5 Grm. Benzoësäure

3 Grm. Hefe erzeugten in jener Mischung noch eine, wenn auch schwache, doch deutliche Gährung.

Versuch 31. — Versuchsflüssigkeit: { 1 Liter Zuckerlösung / 0,75 Grm. Benzoësäure

Auf Zusatz von 20 Grm. Hefe erfolgte sehr starke Gährung.

Folgende Zusammenstellung der Versuche 3 und 5 einerseits, und 29, 30, 31 andererseits lässt deutlich erkennen, in wie viel geringerem Grade die Benzoësäure die Fähigkeit besitzt, die Alkoholgährung zu hemmen, als die Salicylsäure.

Alle diese Versuche wurden mit 1 Liter 12 procent. Zuckerlösung angestellt.

| | | |
|---|---|---|
| Versuch 3 | 0,5 Grm. Salicylsäure, 15 Grm. Hefe | keine Gährung |
| Versuch 5 | 0,75 Grm. Salicylsäure, 50 Grm. Hefe | keine Gährung |
| | 0,75 Grm. Salicylsäure, 60 Grm. Hefe | schwache Gährung |
| Versuch 29 und 30 | 0,5 Grm. Benzoësäure, 5 Grm. Hefe | starke Gährung |
| | 0,5 Grm. Benzoësäure, 3 Grm. Hefe | schwache, aber deutl. Gährung |
| Versuch 31 | 0,75 Grm. Benzoësäure, 20 Grm. Hefe | starke Gährung |

Es erhellt, dass die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure unter diesen Bedingungen gegen fünf Mal stärker ist als die der Benzoësäure.

*Chlorsalylsäure*, aus der Salicylsäure durch Behandlung mit fünffach Chlorphosphor gewonnen.

Versuch 32. — In 1 Lit. Zuckerlösung, welche 0,5 Grm. Chlorsalylsäure enthielt, bewirkten 5 Grm. Hefe Gährung, doch wurde dieselbe durch Zusatz von weiteren 0,5 Grm. Chlorsalylsäure vollständig aufgehoben. Dieselbe wirkt also viel weniger energisch als Salicylsäure, aber kräftiger als die Benzoësäure.

Die aus der Paraoxybenzoësäure (welche selbst die Gährung nicht hemmt) mittels fünffach Chlorphosphor gewonnene, mit der Chlorsalylsäure isomere *Chlordracyl-*

*säure* hat nach einigen Versuchen, welche wegen ihrer grossen Schwerlöslichkeit kein genaues Resultat zulassen, jedenfalls eine deutliche gährungshemmende Wirkung.

Die mit der Kresotinsäure isomere *Mandelsäure* vermag die Alkoholgährung nicht aufzuheben.

Die *Gallussäure* und *Pyrogallussäure*, von denen je 3 Grm. zu je 1 Lit. Zuckerlösung zugefügt wurden, welche je 5 Grm. Hefe enthielten, vermochten die Gährung nicht im mindesten zu stören und aufzuhalten.

Auch die *Phtalsäure* und *Isophtalsäure* in gleichen Mengen, wie bei Versuch 32 die Chlorsalylsäure angewandt, verhielten sich unwirksam. (Journ. für pr. Chem. [N. F.] **12**; vom Vf. mitgetheilt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber Citronella-Oel.** Dieses stammt von einer Graminee Andropogon Nardus, welche auf Ceylon wächst, ab, und wird durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Auf Ceylon und Singapore werden jährlich 830000 Unzen gewonnen und immer neue Landstrecken mit dem betreffenden Grase angepflanzt. (Arch. Pharm. [3] **6**. 469.)

**Verfälschung des Drachenblutes,** nach Bretet. Vf. untersuchte ein unter diesem Namen vorkommendes Präparat, welches sich als ein Gemenge von gewöhnlichem Harz mit gepulvertem rothen Sandelholze erwies. (Journ. Pharm. Chim. **20**. 183.)

## Technische Notizen.

**Fabrication der grünen (braunen) Schmierseife,** von Alw. Engelhardt. Man erwärmt in einem Kessel Wasser auf 60—70° R.; dann löst man Pottasche darin bis zur Stärke von 22—23° B. und giebt auf je 100 Pfd. gute russische Pottasche (welche gewöhnlich 50—58 p. c. kohlens. Kali enthält) im Sommer 45—50 Pfd., im Winter weniger frischen Kalk langsam unter fleissigem Umrühren hinzu. Bei Pomerenzsdorfer Pottasche, welche bekanntlich 92—95 p. c. kohlens. Kali enthält, sind ca. 65 Pfd. frischer Kalk erforderlich. Hierauf kocht man unter Umrühren, lässt die Lauge 6—8 Stunden lang in Ruhe, zieht die klare Kalilösung ab, richtet den ersten Abzug auf 20—23°, den zweiten 15° B. und dampft letzteren bis auf 25 resp. 30° ein. Diese eingedampfte Lauge wird zum Füllen, eventuell zum Anrichten verwendet. Von der 20-grād. Lauge nimmt man auf 1000 Pfd. Oel (Lein-, Rüb-, Hanf-, Dotteröl, Fischthran) 900 Pfd., mischt beide im Kessel, macht schwaches Feuer darunter und krückt beides gut durch einander. Es wird eine Emulsion geben, welche durch fleissiges Rühren oder Krücken und langsames Zugeben der 20-grädigen Lauge befördert wird. Sollte die Seife jetzt dick werden, so fehlt es hier an Lauge; man muss sofort von dieser hinzugeben. Wird sie dagegen im Anfang trübe auf dem Glase und läuft wie Wasser vom Stapel, so ist sie übertrieben und man muss ihr wieder Oel geben. Nach einer Stunde Sieden muss ein guter, zäher, vogelleimartiger Verband entstanden sein. Man setzt nun das Sieden resp. Dampfen so lange fort, bis die Seife dicker, klarer und kürzer geworden ist. Man untersucht von Zeit zu Zeit den Stich und zwar auf folgende Weise: Man setzt mit einem runden flachen Löffel auf eine Glasscheibe eine Probe auf und lässt sie erkalten. Wenn diese Probe vollständig abgekühlt ist, nimmt man ein wenig davon auf die Zunge. Man muss einen kleinen brennenden laugenartigen Geschmack (Stich) wahrnehmen. Auch bemerkt man nach dem Erkalten das sogenannte Fettgrau, sowie den Laugenring. Letzterer ist ein Rand, der die etwa thalergrosse Probe umgiebt, während das Fettgrau als ein trüber Punkt in der Mitte der Probe zu erkennen ist. Der Laugenring zeigt an, dass das Fett vollständig verseift und überdies ein kleiner Ueberschuss an Alkali vorhanden ist. Eine jede Schmierseife muss einen kleinen Ueberschuss an Alkali haben, wogegen das Fettgrau durch Zugabe von etwas Lauge entfernt werden muss. Man siedet die Seife so lange ein, bis folgende Merkmale übereinstimmend vorhanden sind: Die Seife muss, wenn sie gegen das Licht gehalten wird, klar und durchsichtig sein, so zwar, dass man die Fingernägel sehen kann (Nagelprobe); ferner muss sie nach ca. 15 Minuten einen kleinen Laugenring zeigen, resp. an der Zunge anfallen. Die Seife muss kurz sein und zwischen die Finger genommen keine Fädchen ziehen. Die Seife muss so sein, dass man davon Kugeln formen kann. Wenn man mit dem Finger durch die erkaltete Probe streicht, muss die Seife daran hängen bleiben, ohne Fädchen zu ziehen. Dieses Merkmal kommt besonders vor bei Naturkernseife, wozu Talg verwerthet wurde, oder wenn

man Sodalauge dazu nahm, weniger bei dieser Sorte, welche durch Füllungen consistenter wird. — Man färbt die Seife grün mit Indigo oder Ultramarinblau und braun durch Kochen mit Lorbeerblättern etc. (Must. Z. **24**. 153.)

**Bernstein zu kitten,** von Ph. Rust. Die Bruchflächen werden durch Waschen mit starkem Weingeiste sorgfältig gereinigt. Dann bereitet man eine Lösung von hartem Copal, den man fein pulvert, in Aether, so dass die Lösung etwa die Consistenz des Ricinusöles besitzt, streicht damit die Bruchflächen und fügt sie rasch zusammen. (Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1875. 127.)

**Neues Kohlenflötz in Pennsylvanien.** Die Philadelphia- und Roading-Compagnie hat gegen Ende des vorigen Jahres in Schuykill-County ein Kohlenflötz von $48^1/_2$ Fuss Mächtigkeit erbohrt. (B.- u Hüttenm.-Ztg. **34**. 230.)

**Die Bergwerksproduction Grossbritanniens im J. 1873.** Der Keeper of the mining records (die amtliche Stelle der Bergbau-Statistik in England) hat seine Einleitung zu dem Jahresberichte über die Mineralproduction des vereinigten Königreiches für 1873 ausgegeben. Die Hauptergebnisse sind folgende:

Es sind producirt:

| | Tons. | Cwts. | Werth Pfd. Sterl. |
|---|---|---|---|
| Kohlen | 127,016,747 | — | 47,617,280 |
| Eisenerze | 15,577,499 | — | 7,573,676 |
| Kupfererze | 80,188 | 10 | 342,708 |
| Zinnerze | 14,884 | 17 | 1,056,835 |
| Bleierze | 73,500 | 10 | 1,131,907 |
| Zinkerze | 15,969 | — | 61,166 |
| Eisen-Pyrit | 58,924 | 3 | 35,485 |
| Arsenik | 5,448 | 17 | 22,854 |
| Wismuth | 1 | 4 | 68 |
| Kobalt | — | 6 | 12 |
| Mangan | 8,671 | 6 | 57,766 |
| Ocker und Umbererde | 6,368 | 8 | 5,410 |
| Wolfram | 49 | 19 | 526 |
| Feuerfester Thon (n. Schätzung) | 1,785,000 | — | 656,300 |
| Salz | 1,785,000 | — | 892,500 |
| Baryt | 10,269 | 11 | 7,993 |
| Andere Mineralien. (Schätzung) | — | — | 3,000 |
| im Ganzen | 146,438,522 | 11 | 59,479,486 |
| ferner Roheisen | 6,566,451 | — | 18,057,739 |
| „ Zinn | 9,972 | — | 1,329,766 |
| „ Kupfer | 5,240 | — | 502,822 |
| „ Blei | 54,235 | — | 1,263,375 |
| „ Zink | 4,471 | — | 120,099 |
| „ Silber. Unzen | 537,707 | — | 131,077 |
| „ andere Metalle (Schätzung) | — | — | 5,000 |
| im Ganzen aus britischen Erzen | — | — | 21,409,878 |
| hierzu Kohlen | — | — | 47,629,787 |
| hierzu andere Bergbauproducte | — | — | 1,681,834 |
| Gesammtwerth d. brit. Montanproduction | — | — | 70,722,992 |
| Verglichen mit dem Vorjahre 1872 | — | — | 70,193,416 |

hat das Jahr 1873, unter Berücksichtigung einzelner hinzugekommener, ziemlich denselben Werth erreicht. Zugenommen hat nur die Kohlenproduction, gegen 1872 = 123,497,416 Tons im Werthe von 46,311,143 Pfd. Sterl. um mehr als 3,5 Mill. Tons oder rund 70 Mill. Ctr. und um nur 1,32 Mill. Pfd. Sterl. Werth. Eisenerze sind 1872 producirt 16,584,857 Tons, haben also um mehr als 1 Mill. Tons verloren. Entsprechend hat die Roheisenproduction abgenommen, indem dieselbe 6,741,929, also 175,478 Tons mehr im Jahre 1872 erreichte. Aehnliche Ausfälle zeigen sich bei den übrigen Erzen und Metallen, namentlich auch beim Kupfer, das in Erzen von 91,988 und in Metall von 5,740 Tons im J. 1872 auf 80,188 und 5240 Tons zurückgegangen ist.

Die Kohlenproduction weist eine sehr starke Zunahme auf: im J. 1871 = 117,000,000 Tons, ist sie im J. 1873 um fast 10 p. c. gestiegen.

Der Archivar des Bergbaues (R. Hunt) giebt folgende Schätzung des Kohlenverbrauches, die besonders Interesse gewinnt durch Vergleichung mit den bekannten Angaben der Parlaments-Commission für die Kohlenpreis-Enquête.

| Die Schätzung beziffert: | Werth |
|---|---|
| Export nach fremden Ländern | 12,712,222 Pfd. Sterl. |
| Verbrauch der Eisenbahnen | 3,790,000 |
| Eisenindustrie | 35,119,709 |
| Andere Metallhütten | 763,607 |
| Kohlen- und Erzgruben | 9,500,000 |
| Dampfschifffahrt | 3,650,000 |
| Dampfmaschinen in Fabriken | 27,550,000 |
| Gas-Anstalten | 6,560,000 |
| Wasserwerke | 650,000 |
| Thon-, Glas-, Steingut-Fabriken, Kalk- und Ziegelöfen | 3,450,000 |
| Chemische und andere Fabriken | 3,217,229 |
| Hausbedarf | 20,050,000 |
| zusammen Consum | 127,012,767 Pfd. Sterl |

(B.- u. Hüttenm.-Ztg. **34**. 189.)

**Sandblas-Industrie.** Den Mittheilungen des österr. Museums für Kunst und Industrie zufolge erstreckt sich der Wirkungskreis der bereits in Nordamerika und England in Thätigkeit befindlichen Sand-Gebläsemaschinen auf die Bearbeitungen von 1. Glas. Es werden Scheiben bis z. $3\,1/2$ Fuss Breite und beliebiger Höhe matt geschliffen, verschieden musselinirt, gravirt etc., aus überfangenem Farbenglase aller Art gemusterte Fensterscheiben u. sonstige Gegenstände fabricirt. Lampenkugeln, Schirme, Tassen und allerlei Hohlglas von innen oder aussen mattirt, gravirt oder geschliffen, Glasgemälde, Glasphotographien etc. erzeugt. 2. Steine. Es werden Marmorplatten bis zu 1 Zoll Dicke durchbohrt und durchbrochen, auch mit den feinsten Nuancen ausgestattete Muster auf dieselben übertragen, Sandstein, Marmor oder Granit geschnitten; Mühlsteine geschärft, Gebäude-Steinfronten gereinigt etc. 3. Thon, Cäment, Porcellan u. Schiefer. Es werden Cämentplatten, Rosetten und andere ähnliche Erzeugnisse, glasirte Thonkacheln etc. geschnitten, gravirt um Mosaiken herzustellen oder einer anderen Bearbeitungsformel zu dienen, Porcellan, Steingut u. anderes ähnliches mattirt oder gravirt. 4. Holz. Es werden mittels Schablonen Schnitzereien eingravirt oder ganz durchbrochen eingeschnitten, zu Mosaiken verarbeitet. 5. Stahl, Schmiedeeisen, Zink, Packfong und andere Metalle werden mattirt, gravirt oder gebohrt. 6. Gusseisen-Geschirr von ihrer Verglasung mittels Sandstrom gereinigt und auf gleiche Weise gravirt. 7. Bleche von Oxyden gesäubert und so zur Verzinkung vorbereitet. 8. Edelmetalle crenelirt, Elfenbein gravirt und mattirt. 9. Buchdruckertypen (?) hergestellt. 10. Mosaiken auf Glas, Stein und Marmor, Granit, Thon, Cäment, Porcellan, Steingut, Holz, Stahl, Zink, Packfong etc. dargestellt. (Ind.-Blätter 1875. 47.)

**Verwendung roher Braunkohle beim Hohofenbetriebe zu Zeltweg,** von E. Heyrowsky. Man hat 40 p. c. Coakes durch Fohnsdorfer rohe Braunkoklen ersetzen können, wobei das erfolgende Bessemerroheisen reiner und der Zollcentner davon um 26 kr. billiger als bei reinen Coakes geworden ist. Man hofft den Kohlensatz unbeschadet des Betriebes auf 60—70 p. c. steigern zu können und zwar sind, den bisherigen Ansichten entgegen, ältere Braunkohlen vortheilhafter, als die wasserreichen und mehr mürbere Kohlen gebenden Lignite. Als Bedingungen zur Erzielung eines normalen Ofenganges bei Braunkohlenzusatz sind zu erfüllen: erweiterte Ofenconstruction, starkes Gebläse, stark erhitzter Wind und verzögerter Ofengang, infolge dessen die Production gegen reine Coakes etwa um $1/4$ sinkt. Der Uebelstand, das sich in den Gasleitungen mehr Theer absetzt, hat keine Bedeutung, da man lauter offene Schnecken hat und von Zeit zu Zeit sich bei nur einigen Stunden Stillstand des Ofens die Gasleitung leicht reinigen lässt. (Kärnthn. Ztschr. 1875. 135.)

**Vortheilhafte Gewinnung der Pikrinsäure,** von G. C. Wittstein. Das unter dem Namen *Acaroidharz* oder *gelbes Harz* bekannte, von Xanthorrhoea arbora stammende Harz eignet sich nach einem Versuche, den Vf. durch Wolfsleben ausführen liess, vortheilhaft zur Darstellung von Pikrinsäure. Durch Behandlung desselben mit Salpetersäure wurde ein krystallinisches Product erhalten, welches aus Pikrinsäure, gemengt mit einzelnen Oxalsäurekrystallen, bestand. Nach Entfernung der letzteren und Umkrystallisiren ergab sich eine Ausbeute von 50 p. c. Pikrinsäure von dem in Arbeit genommenen Harze. (Pol. J. **216**. 272.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

No. 36. **Chemisches** 8. September 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Constitution der Benzolderivate, von Dr. E. Nölting. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**C. Puschl,** Ueber den Einfluss von Druck und Zug auf die *thermischen Ausdehnungscoëfficienten der Körper* und über das bezügliche Verhalten von Wasser und Kautschuk. Nach einer vom Vf. aufgestellten Formel lässt sich die Veränderung des Ausdehnungscoëfficienten eines Körpers unter dem Einflusse äusserer Kräfte einfach aus der Abhängigkeit seines Elasticitätscoëfficienten von der Temperatur berechnen. Im Allgemeinen werden hiernach die Ausdehnungscoëfficienten der flüssigen oder festen Körper durch Zusammendrückung verkleinert und durch Ausdehnung vergrössert. Eigenthümlich ist das Verhalten des Wassers, dessen Ausdehnungscoëfficient mit dem Drucke zunimmt; es folgt daraus, dass die Temperatur seines Dichtigkeitsmaximums durch Druck erniedrigt wird. Der Ausdehnungscoëfficient des Kautschuk kann nach Schmulewitsch bei einer gewissen Spannung Null und bei noch grösserer Spannung negativ werden; nach der aufgestellten Formel muss in diesem Falle der Elasticitätscoëfficient mit steigender Temperatur zunehmen, wie es der genannte Physiker wirklich gefunden hat. Das von Exner erhaltene entgegengesetzte Resultat könnte nach der Ansicht des Vf's. darin seinen Grund haben, dass die entsprechende Kautschuksorte ungeachtet der angewendeten starken Spannung ihrem neutralen Punkte nicht nahe genug war. (Wien. Anz. 1875. 144.)

**Bresina,** Ueber eine einfache Methode zur Vergleichung zweier *tönenden Luftsäulen* durch schwingende Flammen. (Pogg. Ann. **155.** 465.)

**J. Bernstein,** Ueber den zeitlichen *Verlauf des Polarisationsstromes.* (Pogg. Ann. 155. 177.)

**C. Neumann,** Ueber die gegen das *Weber'sche Gesetz* erhobenen Einwände. (Pogg. Ann. **155.** 211.)

**R. Bunsen,** *Spectral-analytische Untersuchungen.* 1. Beschreibung der Chromsäurekette mit Zink-Kohle-Platten, ohne Thonzellen, in ihrer Einrichtung und Wirkung. 2. Funkenspectren, Flammenspectren und Absorptionsspectren der Elemente. (Pogg. Ann. **155.** 230. 366.)

**P. Glan,** Ueber die *Phasenveränderung des Lichtes* bei der Reflexion an Glas. (Pogg. Ann. **155.** 258.)

**F. Fuchs,** Ueber die Nachweisung von *Alternationen der Elektricität* mittels der Flamme. (Pogg. Ann. **155.** 252.)

**W. Beetz,** Ueber die *magnetischen Eigenschaften des elektrolytisch dargestellten Eisens.* (Pogg. Ann. **155.** 472.)

**L. Boltzmann,** Experimentelle *Bestimmung der Dielektricitätsconstante einiger Gase.* (Pogg. Ann. **155.** 403.)

**J. Jamin,** Ein sonderbarer Fall von *Magnetisirung.* (Pogg. Ann. **155.** 469.)

**N. Schiller** und **R. Colley,** Ein Versuch über die *elektrodynamische Wirkung des Polarisationsstromes.* (Pogg. Ann. **155.** 467.)

**O. Schott**, Ueber die Krystallisationsproducte des gewöhnlichen Glases. (Pogg. Ann. **155**. 422.)

**G. A. König**, Ueber eine verbesserte *Ventilbürette*. Die untere Ausflussöffnung einer Mohr'schen Bürette wird (nach Verdickung der Glaswände in der Flamme) schräg abgeschliffen und durch ein Platinventil verschlossen gehalten. Letzteres wird durch eine Feder angedrückt, die man durch eine Stellschraube regulirt. In der Originalabhandlung ist die Bürette in natürlicher Grösse abgebildet und die Einrichtung in ihren Einzelheiten genau beschrieben. (Pol. J. **217**. 134.)

**J. Landauer**, Ueber eine an Theile eines gewöhnlichen *Löthrohres* anzubringende Standvorrichtung. (Ber. Chem. Ges. **8**. 877.)

## 3. Anorganische Chemie.

**J. H. Gladstone** und **A. Tribe**, *Zersetzung von Wasser* durch die vereinigte Wirkung von Aluminium, Jod-, Brom- und Chloraluminium. Im Verlaufe der Untersuchungen über die Reactionen des Kupfer-Zink-Elementes haben die Vff. gewisse Zink-Halogen-Aethylate erhalten, die ihres nichtkrystallinischen Charakters wegen und in Folge der Schwierigkeit, welche die Entfernung des in der Reaction gebrauchten Alkoholes bot, nicht genauer studirt werden konnten. In der Hoffnung, bessere Resultate zu erlangen, wurde metallisches Aluminium anstatt Zink in Anwendung gebracht, und die dabei gemachten Beobachtungen führten zu einer Reihe von Experimenten, aus denen hervorgeht, dass Aluminium in Gegenwart einer kleinen Menge von Jod-, Brom- oder Chloraluminium Wasser in ganz kurzer Zeit vollständig zersetzt. Es wird Wasserstoffgas frei und im Rückstande bleiben Oxyd u. Jodid des Metalles. Aehnlich verhält sich Zink in Gegenwart der drei Aluminiumhalogene, doch verläuft die Reaction bedeutend langsamer. (Chem. N. **31**. 276; Ber. Chem. Ges. **8**. 831.)

**M. P. Muir**, Ueber *Bromnitrosyl* und *Schwefelbrom*. Durch Sättigung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur mit Stickoxyd erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung $N\Theta Br_3$. Durch Auflösen von 32 Thln. Schwefel in 80 Thln. Brom und Fractioniren der Lösung erhält man zwischen 190 und 200° eine nach der Formel $S_2Br_2$ zusammengesetzte Verbindung. (Chem. N. **31**. 276; Ber. Chem. Ges. **8**. 831.)

**H. Hammerle**, Ueber die *Löslichkeit des Chlorcalciums in Wasser*. Die Untersuchung enthält neue genaue Löslichkeitsbestimmungen dieses Salzes innerhalb —22 bis +29°, eine hieraus berechnete Interpolationsgleichung, sowie eine diesbezügliche Tabelle, endlich eine vorläufige Mittheilung über das bis jetzt noch nicht gekannte Salz von der Formel $CaCl_2 4H_2\Theta$. (Wien. Anz. 1875. 150.)

**Stahlschmidt**, Die *Constitution des Chlorkalkes*. Vf. hat nach vielfachen Versuchen die Ansicht gewonnen, dass der Chlorkalk sich nach folgender Formel bildet:

$$3\,CaH_2\Theta_2 + 4\,Cl = 2\,CaHCl\Theta_2 + CaCl_2 + 2\,H_2\Theta.$$

Derselbe ist danach ein Kalkhydrat, in dem ein Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten ist. Kommt derselbe mit Wasser in Berührung, so zersetzt sich die Verbindung $CaHCl\Theta_2$ in $CaCl_2\Theta_2$ und $CaH_2\Theta_2$. Dadurch erklärt sich denn einfach das Auftreten des Kalkhydrates und ebenso die Thatsache, warum dieses scheinbar in dem Chlorkalke befindliche freie Kalkhydrat durch fernere Einwirkung von Chlor nicht wieder in Chlor überzuführen ist. (Ber. Chem. Ges. **8**. 869.)

**J. J. Ackworth**, Ueber die *Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer, Quecksilber u. andere Metalle* in Gegenwart von Nitraten. Kalte verdünnte Salpetersäure und Kupfer liefern hauptsächlich Stickstoffoxyd; Kupfer in einem Gemische von Salpetersäure und conc. Kupfernitratlösung erzeugt nahezu reines Stickoxyd; bei Gegenwart von salpetersaurem Ammoniak und Salpetersäure bildet sich Stickoxydul, freier Stickstoff und wechselnde Mengen von Stickoxyd. Zink, Eisen und Quecksilber geben mit Salpetersäure in Gegenwart von Ammonnitrat hauptsächlich Stickstoff. (Chem. N. **31**. 276; Ber. Chem. Ges. **8**. 831.)

## 4. Organische Chemie.

**A. Pinner**, Ueber einen *Kohlenwasserstoff*, $C_3H_2$. Durch geeignete Einwirkung von Natrium auf Dichlorallylen erhielt Vf. eine braune feste Masse, ($C_3H_2Cl_2Na_2$ ?), die sich mit Wasser zersetzt. Hierbei entweicht ein Gas, welches von Brom vollständig zurückgehalten wird und damit ein schweres Oel bildet, dessen Analyse zur Annahme der Formel $C_3H_2Br_4$ führte. Hiernach wäre das Gas selbst $C_3H_2$, d. h. der wasserstoffärmste Kohlenwasserstoff der Propanreihe, welchen Vf. *Propargylen* nennt. Das vorher erwähnte Tetrabromid giebt mit Natronlauge unter Bromwasserstoffabspaltung *Tribromallylen*, $C_3HBr_3$, und letzteres, mit Brom zusammengebracht, verbindet sich noch mit einem Molekül derselben zu $C_3HBr_5$. — Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt das Propargylen einen weissen Niederschlag, wahrscheinlich $(C_3H_3)_2Ag_2\Theta$. (Ber. Chem. Ges. **8**. 898.)

**C. O. Cech** und **A. Steiner**, *Xanthogenessigsäurediäthyläther*, Monochloressigsäureäthyläther und xanthogens. Kalium wirken nach der Gleichung

$$CH_2Cl.CO.OC_2H_5 + CS\begin{matrix}SK\\OC_2H_5\end{matrix} = KCl + CS\begin{matrix}S.CH_2.CO.OC_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}$$

aufeinander ein. Der hierbei entstehende Xanthogenessigsäurediäthyläther ist eine gelbliche, ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und siedet bei 165°. (C. r. **81**. 155; Ber. Chem. Ges. **8**. 902.)

**Ad. Claus,** Zur *Hydrocitronensäurefrage.* Bemerkung gegen Kimmerer. (Ber. Chem. Ges. **8**. 863.)

**Ad. Claus** u. **Roennefahrt,** Ueber die Einwirkung von *Natriumamalgam auf Citronensäureäther.* Weitere Mittheilung über die früher (C.-Bl. 1875. 195) schon erwähnten Verbindungen: Mono- und Diäthercitronensäure und deren Salze. (Ber. Chem. Ges. **8**. 866.)

**G. J. W. Bremer,** Vorläufige Mittheilung über eine *neue Aepfelsäure,* welche die Polarisationsebene rechts dreht. (Ber. Chem. Ges. **8**. 861.)

**G. Goldschmiedt,** Ueber die *Umwandlung von Säuren der Reihe* $C_n H_{2n-2}O_3$ in solche der Reihe $C_n H_{2n} O_3$. Vf. zeigt, dass diese Umwandlung nicht nur, wie man bisher glaubte, bei den Anfangsgliedern der Oelsäurereihe, sondern auch bei den höheren Gliedern derselben möglich ist. Dies wird nachgewiesen für Oelsäure, Erucasäure u. den diesen beiden Säuren Isomeren, Elaidinsäure und Brassidinsäure. Die Addition von Wasserstoff wurde durch Einwirkung von Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei Temperaturen zwischen 180 und 220° bewirkt. Es entsteht aus Oelsäure und Elaidinsäure Stearinsäure, aus Erucasäure und Brassidinsäure Behensäure, welche durch ihre Eigenschaften und durch Analysen identificirt wurden. (Wien. Anz. 1875. 144.)

**H. Hübner,** Ueber die *Vertretung der Wasserstoffatome im Benzol.* Vf. ist durch zahlreiche Untersuchungen mehr und mehr zu der Ueberzeugung gelangt, dass bei der Vertretung der Wasserstoffatome zur Darstellung der mehrfach substituirten Benzole, die eintretenden negativen oder sauren Gruppen oder Grundstoffe zu dem wenigst negativen oder sauren Bestandtheile, der bereits für Wasserstoff in das Benzol eingetreten ist, sich in die sogen. Para- und wohl ebenso leicht, daher meist gleichzeitig in die sogen. Orthostelle einfügen. Die Gruppen oder Grundstoffe müssen sich eben in diesem Falle entschieden gegensätzlich zu einander oder zu einem dritten Stoffe verhalten. Aus dieser Annahme folgt sogleich, dass, wenn ein saurer oder negativer Bestandtheil sich im Benzol befindet und ein zweiter ebenfalls saurer Bestandtheil hinzutritt, dieser zweite die sogen. Ortho- und Parastelle möglichst vermeiden, also hauptsächlich in die sogen. Metastellen eintreten wird. (Ber. Chem. Ges. **8**. 873.)

**A. Ladenburg,** Ueber *isomere Disubstitutionsderivate des Benzols.* Bemerkung, namentlich gegen Fittica, zur Prüfung der Angabe des Letzteren über die isomeren Nitrobenzoësäuren. (Ber. Chem. Ges. **8**. 853.)

**L. Barth,** Zur *Richtigstellung.* Bemerkung gegen Fittig in Bezug auf die *Dicarbonsäuren aus Benzoldisulphosäure.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 858.)

**Osc. Emmerling,** Ueber einige *Verbindungen der Parachlorbenzoësäure (Chlordracylsäure):* Chlorid, Amid, Anilid und Aether der Chlordracylsäure; Chlorid und Aethyläther der Chlorsalylsäure. (Ber. Chem. Ges. **8**. 880.)

**I. Remsen,** Bemerkung zu der Mittheilung von Böttinger: Ueber die Darstellung von *Ortho-* und *Parasulphobenzoësäuren* durch Oxydation der entsprechenden Toluolsulphosäuren. (Ber. Chem. Ges. **8**. 878.)

**P. Griess,** Ueber *Cyanphenylalkohol.* Behandelt man die Salpetersäureverbindung von Cyananilin (Amidocyanbenzol, Amidobenzonitril: $C_6H_4(NH_2)(CN)$, mit salpetriger Säure, so entsteht, wie Vf. schon vor längerer Zeit gezeigt hat, salpetersaures Diazocyanbenzol: $C_6H_3(CN)N_2.NHO_3$. Mittels des letzteren konnte man leicht Chlorcyanbenzol: $C_6H_4(CN)Cl$, Jodcyanbenzol: $C_6H_4(CN)Cl$, und Diazocyanbenzolimid: $(C_6H_3(CN)N_2)''\}_{H_2}N$, darstellen, welche Körper Vf. ebenfalls bereits kurz beschrieben hat. Erst neuerdings hat er sich überzeugt, dass sich das Diazocyanbenzol auch in den bis jetzt noch unbekannten Cyanphenylalkohol, $C_6H_4(CN)(OH)$, überführen lässt. Man erhält ihn in folgender Weise. Salpetersaures Diazocyanbenzol wird in schwefelsaures Diazocyanbenzol verwandelt, letzteres darauf in ziemlich viel Wasser gelöst und die Lösung dann so lange im Kochen erhalten, bis keine Stickstoffentwicklung mehr bemerkbar ist. Schon während des Kochens wird eine ziemlich beträchtliche Menge einer braunen, harzartigen Substanz abgeschieden. Wird nach dem Erkalten von dieser abfiltrirt, das Filtrat dann mit Ammoniak neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt der Cyanphenylalkohol als ein dunkel gefärbtes Oel, welches nach dem Erkalten alsbald krystallinisch erstarrt. Man erhält denselben im reinen Zustande, indem man ihn, um beigemengtes schwefelsaures Ammonium zu entfernen, einigemal mit etwas kaltem Wasser wäscht, darauf zwischen Fliesspapier trocknet und dann der Destillation unterwirft. Folgendes sind seine wichtigsten Eigenschaften. In Alkohol und Aether ist er schon in der Kälte sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, weissen, rhombischen Prismen. Auch von heissem Wasser wird er in beträchtlicher Menge

aufgenommen. Die kochend gesättigte, wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten zunächst milchig, worauf sich hernach der gelöste Cyanphenylalkohol in kleinen, rhombischen Blättchen zum grössten Theile wieder ausscheidet. Er schmilzt bei 82°. Er schmeckt intensiv süss und zugleich stark beissend, und riecht fast ebenso wie Phenylalkohol, obwohl etwas schwächer. Auch in chemischer Beziehung verhält es sich dem letzteren bezg. dessen Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen sehr ähnlich. Schliesst man ihn mit starker Salzsäure in eine Röhre ein, und erhitzt ihn so einige Stunden lang im Wasserbade, so zersetzt er sich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Cyanphenylalkohol.}}{C_6H_4(CN)(OH)} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O} = \underset{\text{Metaoxybenzoës.}}{C_7H_6O_3} + \underset{\text{Ammoniak.}}{HN_3}$$

Es ergiebt sich hieraus, dass sich die Cyangruppe desselben, seiner Hydroxylgruppe gegenüber, in der Metastellung (1 . 3) befindet, und dass er deshalb als Metacyanphenylalkohol zu bezeichnen ist. Selbstverständlich gehört in Uebereinstimmung hiermit das Cyananilin ebenfalls der Metareihe an. Der Metacyanphenylalkohol ist isomer mit dem von Hofmann entdeckten sog. Cyansäurephenyläther (Phenylcarbamid). Die Verschiedenheit in der Constitution beider Verbindungen ergiebt sich aus nachstehenden rationellen Formeln:

$$\underset{\text{Cyanphenylalkohol.}}{C_6H_5\langle\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Phenylcarbamid (sog. Cyansäurephenyläther)}}{N\langle\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}}$$

(Ber. Chem. Ges. **8**. 859.)

**P. Griess,** Ueber eine *neue Bildungsweise des Metacyananilins.* Zur Ausführung der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Versuche bedurfte Vf. einer grösseren Menge von Metacyananilin, welches er durch Destillation eines Gemenges krystallwasserfreier Uramidobenzoësäure mit etwa dem vierten Theile ihres Gewichtes wasserfreier Phosphorsäure darstellte. Das Metacyananilin geht dabei als gelbliches Oel über, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; Schmelzp. der reinen Substanz 54°. Die Entsehung erfolgt nach der Gleichung $C_8H_8N_2O_3 = C_7H_6N_2 + CO_2 + H_2O$. Die Ausbeute ist zwar befriedigend, doch der theoretischen nicht gleich. (Ber. Chem. Ges. **8**. 860.)

**C. Jaeger,** Ueber das *Nitrosophenol*: Untersuchungen über die *aromatischen Nitrososubstitutionsproducte.* Mit salpetriger Säure giebt das Nitrosophenol lange Nadeln von *salpeters. Diazophenol* und daneben sehr geringe Mengen von den beiden gewöhnlichen Nitrophenolen. Die Reaction scheint daher glatt nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\NO\end{cases} + 3NO_2H = C_6H_4\begin{cases}NNONO_2\\OH\end{cases} + NO_3H + H_2O.$$

Salpetersäure wirkt auf Nitrosophenol in abgekühlter ätherischer Lösung unter Bildung von Dichloramidophenol nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix} + 2HCl = C_6H_2Cl_2\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix} + H_2O.$$

Hierbei bildet sich als Nebenproduct Chlorphenol. Wendet man dagegen das Nitrosophenol in einer Lösung von Holzgeist, Alkohol oder alkoholhaltigen Aether an, so erhält man das methylirte, resp. äthylirte Derivat des Dichloramidophenols. (Ber. Chem. Ges. **8**. 894.)

**W. Kelbe,** Ueber *Nitrobenztoluidine* und die Einwirkung von Wasserstoff auf dieselben. (Ber. Chem. Ges. **8**. 875.)

**O. N. Witt,** Ueber *Diphenylnitrosamin.* Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Aethylnitrit (15 Thle.) auf Diphenylamin (1 Thl.). Er bildet gereinigt prachtvolle, blassgelbe, diamantglänzende vierseitige Tafeln von oft mehr als 6—8 Mmtr. Seitenlänge; schmilzt bei 66,5°, löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol und kaltem Eisessig, sehr leicht in warmem Eisessig und Benzol, gar nicht in Ligroin, wenig in heissem Petroleum, leicht in Aldehyd. Die Analyse ergab die Formel $C_{12}H_{10}N_2O = N\begin{cases}C_6H_5\\NO\\C_6H_5\end{cases}$. Er ist sonach das Analogon des von Geuther und Kreutzhage 1663 durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diäthylamin dargestellten Nitrosodiäthylins. (Ber. Chem. Ges. **8**. 855.)

**R. Williamson,** Ueber einige *Metallderivate des Cumarins.* Vf. beschreibt die entsprechenden Salze des Natriums, Kaliums, Bariums und Bleies. Die drei ersteren Verbindungen wurden durch Vermischen von Cumarin mit den wässrigen Basen gewonnen; das Bleisalz bereitet man durch Eintragen von Bleinitrat in Cumarinnatriumlösung. (Chem. N. **31**. 257; Ber. Chem. Ges. **8**. 780.)

**W. H. Perkin,** Ueber *Nitroalizarin.* Diese Verbindung, $C_{14}H_7(NO_2)O_4$, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diacetylalizarin in orangegelben Nadeln gewonnen.

Reductionsmittel verwandeln dieselbe in Amidoalizarin, $C_{14}H_7(H_2N)O_4$, das aus Alkohol in dunkelbraunen, grün-metallischen Glanz besitzenden Nadeln krystallisirt. Mit Thonerdebeizen erzeugt Nitroalizarin eine orangerothe Farbe, ähnlich der des Aurins und mit Eisenbeizen ein röthliches Dunkelviolet; Amidoalizarin liefert mit ersteren Beizen eine violette Farbe, mit Eisenbeizen ein bläuliches Violet. Beide Substanzen färben ungebeizte Seide — Nitroalizarin hellgoldgelb, der Amidokörper violetroth. — Monoacetylalizarin, $C_{14}H_7(C_2H_3O)O_4$, krystallisirt in goldgelben Schuppen und wird, wie die Diacetylverbindung, durch Alkalien leicht zersetzt. (Chem. N. **31**; Ber. Chem. Ges. **8**. 780.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Joh. Dogiel,** Ueber *Ozon* und seine *Wirkung auf das Blut.* Da Vf., durch unvorhergesehene Umstände aufgehalten, erst später seine Untersuchungen über das Ozon und dessen Wirkung auf das Blut fortsetzen und eine ausführliche Beschreibung desselben liefern kann, so beschränkt er sich vorläufig auf eine kurze Angabe der wichtigsten Resultate, die sich in folgende Sätze bringen lassen. 1. Durch die Einwirkung der Elektricität auf den Sauerstoff werden, nach Vf's Erfahrungen, 2 verschiedene Modificationen desselben erzeugt. 2. Aus reinem Sauerstoff durch Elektricität gewonnenes und über Wasser oder reiner Schwefelsäure gesammeltes Ozon hatte sich selbst nach längerer Zeit (ungefähr nach 7 Tagen) noch nicht vollständig zersetzt. 3. Das Wasser resorbirt nur eine kleine Menge des Ozons unzersetzt. 4. Das Blut wird durch das Ozon sehr stark verändert, indem dieses seine Wirkung hauptsächlich auf die rothen Blutkörperchen äussert. 5. Der Farbstoff der letzteren wird dabei ausgeschieden und das Blut färbt sich dunkler schon nach Verlauf von 5—15 Minuten nach dem Durchleiten von Ozon. 6. Durch ein längeres (etwa einstündiges) Einwirken des Ozons auf vorläufig defibrinirtes Blut wird dieses noch dunkler, und zwar in einer dünnen Schicht lackfarben. 7. Auf diese Weise verändertes Blut verliert die Fähigkeit, selbst nach Zusatz von Aethylalkohol, Aethyläther oder Chloroform Krystalle des Hämoglobins auszuscheiden. 8. In dem Grade wie das Blut dunkler wird, wird es auch klebriger und die bei diesem Processe in reichlicher Menge entstehenden Blasen erhalten sich sehr lange. 9. Nach diesem Stadium scheiden sich aus dem Blute Flocken eines zähen Körpers ab, der, wie das Mikroskop es zeigt, aus durchsichtigen Fasern zusammengesetzt ist. Durch mehrmaliges Waschen mit Wasser rein dargestellt, ist dieser Körper nach seinen physikalischen Eigenschaften von Fibrin nicht zu unterscheiden. 10. Bei fortgesetztem (drei- bis vier- und mehrstündigem) Durchleiten von Ozon ändert sich die Farbe des Farbstoffes der Blutkörperchen, indem sie durch das Roth des Hämoglobins und Hämatins in ein schmutziges Gelbgrün, ähnlich demjenigen, das bei der Einwirkung von $H_2S$ auf Blut entsteht, übergeht. Zuletzt geht die Veränderung in der Farbe so weit, dass das Blut ganz farblos wird. 11. Die Entfärbung durch Ozon geht besonders rasch von Statten, wenn an Stelle des unverdünnten defibrinirten stark mit Wasser verdünntes Blut genommen wird. 12. Defibrinirtes und durch Ozon entfärbtes Blut besteht aus einer farblosen Flüssigkeit und einen eiweissartigen Körper, der seinen physikalischen Eigenschaften nach dem Fibrin entspricht. 13. Die Bildung dieses Körpers aus defribinirtem Blute (eines Hundes und eines Frosches) wird ersichtlich durch die Veränderung des Hämoglobins der Blutkörperchen bedingt. 14. Eine essigsaure Auflösung des Hämatins, das nach der Methode von Prof. Gwosdew erhalten und mit Aethyläther gewaschen wurde, wird beim Durchleiten des Aethers farblos. 15. Mit Kohlenoxydgas vergiftetes Blut eines Hundes erlangt in verhältnissmässig kurzer Zeit durch Einleiten von Ozon die Eigenschaften des normalen Blutes: es wird dunkler durch die Wirkung der Kohlensäure und arteriell durch Aufnahme von Sauerstoff. Beim Einwirken des Ozons auf das mit Kohlenoxydgas vergiftete Blut scheidet sich Kohlensäure aus. 16. Das mit Kohlenoxydgas vergiftete Blut des Hundes wird bei der Einwirkung des Ozons nicht so schnell dunkel und entfärbt sich auch langsamer als das normale Blut, das ausserdem bei der Behandlung mit Ozon auch rascher als das mit Kohlenoxydgas vergiftete die Eigenschaft verliert, Krystalle des Hämoglobins auszuscheiden. 17. Die Veränderung, die die farblosen und rothen Blutkörperchen durch das Ozon erleiden, darf nicht, wie es Dewar und Mac-Kendrick gethan haben (s. Ueber das Ozon v. Th. Andrews in Pogg Annal. Bnd. 152. S. 311), mit der Veränderung, die die Kohlensäure hervorruft, identificirt werden. 18. Die Galle (des Hundes und des Frosches) nimmt Anfangs beim Durchleiten des Ozons eine gelbbraune Farbe an, wird aber später farblos, wie dieses bereits von v. Gorup-Besanez beobachtet wurde. 19. Das Chlorophyll verliert die grüne Farbe und wird gelb. (Med. C.-Bl. **13**, 499.)

**Thibaut,** *Krystallisirtes Hyoscyamin.* Die zermalmten und von Oel durch $CS_2$ befreiten Samen (Aether soll neben dem Oel auch etwas Alkaloïd auflösen) werden bei 30—35° getrocknet, dann zu Pulver gestossen, mit 2—3 p. c. Weinsäure vermischt und während 2 Tage bei einer Temperatur von 10—15° ausgezogen. Man bereitet einen 2. Auszug, vereinigt die Flüssigkeiten und fällt dieselben nach der Filtration mit Jodkalium-Jodlösung, welche besteht aus 15,0 KJ und 7,5 J auf 250,0 Wasser. Ist der Niederschlag auf ein Filter

gesammelt und mit dest. Wasser ausgewaschen worden, so wird derselbe durch $SO_3$ in wenig Wasser gelöst, zersetzt, indem sich schwefelsaures Hyoscyamin und JH bildet. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit gebrannter Magnesia behandelt, welche selbst im Ueberschusse das Alkaloïd nicht verändert, und dann die bei 30—35° getrocknete Masse mit 95° Alkohol ausgezogen. Ist der Alkohol im luftleeren Raume abdestillirt, so bleibt eine leicht gefärbte Masse zurück, welche mit reinem und trocknem Chloroform behandelt wird, um etwaiges Jodmagnesium zu entfernen, welches der Alkohol aufgenommen hatte. Es bleibt eine klebrige Masse zurück, welche nur einige kleine, verwickelte Krystalle zeigt. Dieselbe mit verdünnter $SO_3$ behandelt, wobei man Sorge hat, so wenig als möglich Wasser zuzusetzen, wird mit Chloroform geschüttelt, um die noch gebliebenen Unreinheiten zu entfernen, dann der filtrirten Flüssigkeit ein kleiner Ueberschuss von Kali zugesetzt; man schüttelt mit Chloroform und decantirt rasch. Diese Behandlung wird zweimal wiederholt, man lässt alsdann das Chloroform verdunsten und findet das Alkaloïd in farblosen, seidenartigen Krystallen, welche sternförmig gruppirt sind, während am Boden der Schale eine klebrige, farblose noch alkalische Masse sich angesammelt hat, welche dieselben Eigenschaften der Krystalle besitzt. Aus Aetheralkohol diese Krystalle umzukrystallisiren gelang dem Vf. nicht, er erhielt eine farblose klebrige Masse. Die aus dem Samen auf diese Weise gewonnenen Hyoscyaminkrystalle waren dem im Handel unter gleichem Namen vorkommenden Hyoscyamin in nichts ähnlich, sie besassen keineswegs den Geruch wie dieses. Vf. fand dagegen, als er die Blätter auf Hyoscyamin verarbeitete, einen Stoff, welcher den Geruch des käuflichen hatte, so dass er glaubt annehmen zu können, dass 2 verschiedene Alkaloïde im Bilsenkraute und zwar in den Blättern und dem Samen vorhanden sein müssen. Der Geruch dieses Hyoscyamins ist schwach, der Geschmack scharf beissend. Die Reaction deutlihh alkalisch. Mit Säuren giebt es krystallisirbare Salze, welche er mit dem Hyosciamin des Handels nicht erhalten konnte. In Wasser ist es löslich genug um, es alkalisch zu machen, in Alkohol und Aether sehr löslich und Chloroform löst es am besten. In Benzin ist es weniger löslich. Jod in Jodkalium gelöst fällt es braun chocoladenfarbig; Jodquecksilberkalium hingegen grünlich weiss, Jodwismuthkalium gelborangefarbig und zwar beide in saurer nicht geistiger Lösung. Tannin giebt in concentr. Lösungen einen graulichen Niederschlag. Auf Platinblech schmilzt es Anfangs zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche sich ohne einen Rückstand vollständig verflüchtigt. Sein Schmelzpunkt ist 90°. Wie Atropin hat es die Eigenschaft die Pupille zu erweitern und zwar ziemlich lange — 24 Stunden. (Rép. de Pharm.; Arch. Pharm. [7] **4.** 74.)

**R. Buchheim,** Ueber den *wirksamen Bestandtheil des Mutterkornes.* (N. Rep. Pharm. **24.** 321.)

**O. Bütschli,** Einiges über das *Chitin.* Vf. stellte das Chitin aus Hummerschalen dar und reinigte es durch Kochen mit übermangansaurem Kali. Die Bestimmung des Stickstoffes darin nach der Dumas'schen Methode ergab einen etwas höheren Werth als den gewöhnlich angenommenen, nämlich 7,4 p. c. statt 6,4 p. c. Beim anhaltenden Kochen mit Säuren oder Erhitzen damit auf 120° werden gewiss $^3/_4$ des Stickstoffes in Form von Ammoniak abgespalten. Gleichzeitig wird dabei reichlich Zucker gebildet und zwar gehen $^{12}/_{13}$ des gesammten Kohlenstoffgehaltes in Zucker über. Die Lösung des Chitins in conc. Schwefelsäure oder Salzsäure giebt mit Wasser einen Niederschlag von unverändertem Chitin. (Med. C.-Bl. **13.** 558.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**E. Bingmann,** Ueber das *Vorkommen von Stein-* und *Kalisalz* bei Peine. Nach dem Berichte des Vfs. ist das in der Gegend von Peine dominirende Kreidegebirge an dem sog. Bolzberge (6 Kilom. von Peine u. 0,4 Kilom. südlich von Ilseder Hütte belegen) auf 40 Mtr. über den Spiegel der Fuhse gehoben und hat die Triasformation (den Muschelkalk) zu Tage gebracht. Im Hangenden des Muschelkalkes war schon früher der Keuper nachgewiesen und Bohrversuche im Liegenden haben bei der Oelsburger Zuckerfabrik Schichten des Buntsandsteines aufgeschlossen, und hat sich daraus die interessante Thatsache ergeben, dass der nordwestliche Abhang des Bolzberges die Hebungsachse für die Aufrichtung der gesammten Triasformation bildet. Aehnliche Durchbrüche und Hebungen finden sich an verschiedenen Stellen im nordwestlichen Deutschland, u. A. bei Stassfurt, Leopoldshall, Thiede etc. Die Analogie in den Lagerungsverhältnissen der in Rede stehenden Gegend mit denen bei Stassfurt liess das Vorkommen eines Stein- und Kalisalzlagers erwarten und ist diese Annahme durch den auf Braunschweigischem Gebiete von der Gewerkschaft Wilhelmshall ausgeführten Bohrversuch glänzend bestätigt. Das Bohrloch ist in der Nähe der Oelsburger Zuckerfabrik angesetzt und in 800 Schichten auf eine Tiefe von 278,08 Mtr. niedergebracht. Die erbohrte Mächtigkeit des Stein- u. Kalisalzlagers betrug am 31. Dec. 1874 bereits 64,71 Mtr. Der Bohrer stand an diesem Tage noch immer im Steinsalzlager. Die Mächtigkeit der Anhydrit- und Salzthonschichten beträgt 21,49 Mtr. Diese beträgt (nach Prietze) in Stassfurt 70 Mtr. und in Leopoldshall 42 Mtr., steht also den letzteren be-

deutend nach. Demnach birgt der neue Fund einen grossen, lange anhaltenden Salzreichthum und ist durch denselben ein neuer Anhalt für die Lagerungsverhältnisse des Steinsalzes im nordwestlichen Deutschland gewonnen. (Ztschr. f. B.-, Hütten- u. Salinenwesen **23**. 41; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **34**. 281.)

**Hostmann** und **Flückiger**, Ueber *Urnenharz*. (Arch. Pharm. [7] **4**. 1.)

## 7. Analytische Chemie.

**M. v. Pettenkofer**, Ueber ein *Reagens zur Unterscheidung der freien Kohlensäure im Trinkwasser von der an Basen gebundenen*. Rosolsäure wird durch kohlensaure u. doppeltkohlensaure Alkalien und alkalische Erden roth gefärbt, hingegen durch freie Kohlensäure entfärbt. Man löst 1 Thl. reine Rosolsäure in 500 Thln. 80proc. Weingeist, neutralisirt diese Lösung mit etwas Aetzbaryt bis zur beginnenden röthlichen Färbung und setzt von dieser Lösung etwa 0,5 C.-C. auf ein Volum von etwa 50 C.-C. Wasser zu. Enthält das Wasser Kohlensäure, so ist die Flüssigkeit farblos oder gelblich, enthält es aber keine freie Kohlensäure, sondern nur doppeltkohlensaure Salze, so wird die Flüssigkeit roth. Giesst man zu einem durch Rosolsäure rothgewordenen Wasser etwas kohlensaures Wasser, so entfärbt sich die Flüssigkeit. Dasselbe geschieht schon, wenn man mittels eines Glasrohres durch ein so geröthetes Wasser ausathmet, in welchem Falle die in der Athemluft enthaltene Kohlensäure entfärbend wirkt. Jedes Brunnen- oder Quellwasser in München und Umgebung, das Isarwasser etc. wird durch Rosolsäure geröthet. Nicht geröthet wird destillirtes Wasser, ebenso bleibt Regen- und Schneewasser farblos. Vf. hat eine Anzahl natürlicher Mineralwasser auf freie Kohlensäure geprüft. Alle sogenannten Säuerlinge bleiben selbstverständlich farblos, Selters-, Apollinaris-, Wildunger-Wasser, ebenso Kissinger Ragoczy, Weilbacher Schwefelwasser, Pyrmonter Eisenwasser und Marienbader Kreuzbrunnen. Carlsbader Sprudel und Mühlbrunnen, Emser Kränchen bleiben zwar nicht so farblos wie die erstgenannten Wasser, aber werden doch nicht eigentlich roth, sondern nur röthlichgelb, enthalten demnach noch freie Kohlensäure, wenn auch nur wenig. Deutlich roth, wie gewöhnliches Brunnenwasser, werden Kissinger Bitterwasser und das Heilbronner Jod- und Bromhaltige Adelheitswasser. Wasser, welches freie Kohlensäure absorbirt enthält, bleibt auf Zusatz der Rosolsäure farblos, und erträgt, bis es geröthet wird, einen um so grösseren Zusatz einer verdünnten Lösung eines Alkalis, z. B. von kohlensaurem Natron, je mehr es freie Kohlensäure enthält. (Aerztl. Int. Bl.; Pharm. C.-H. **16**. 234.)

**G. C. Wittstein**, Ueber die *quantitative Bestimmung des Abdampfrückstandes eines Wassers*. Zu den bei der Analyse von Mineral-, Trink- und anderen Wässern nöthigen Operationen gehört bekanntlich auch die quantitative Bestimmung ihres Abdampfrückstandes. Da die Gesammtmenge der in solchen Flüssigkeiten aufgelösten Materien im Allgemeinen sehr wenig beträgt, so ist man genöthigt, ein bis mehrere Liter davon zu verdunsten, und die Verdunstung in so grossen Gefässen vorzunehmen, dass deren Tarirung auf gewöhnlichen Wagen nicht die erforderliche Genauigkeit darbietet, und feine Wagen für diesen Zweck entweder nicht zu haben oder übermässig theuer sind. Es bleibt demnach in der Regel nichts übrig, als den Abdampfrückstand für sich allein zu wägen; aber nun erhebt sich eine andere, eben so grosse Schwierigkeit, veranlasst durch die fatale Eigenschaft des kohlensauren Kalks, bald nach seiner Ausscheidung krystallinische Gestalt anzunehmen und sich fest anzulegen. Man mag in Glas, Porcellan, Silber oder Platin arbeiten, es wird selbst mit grösster Vorsicht und grösstem Zeitaufwande kaum gelingen, den darin verbliebenen Abdampfrückstand so vollständig auf mechanischem Wege zu sammeln, dass nicht die Wand des Geschirrs verletzt wird, mithin Theilchen desselben in mit die Salzmasse gelangen, weil dabei ein scharfkantiges Instrument angewandt werden muss. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man wie folgt verfährt. Den trocknen Abdampfrückstand behandelt man wiederholt mit kleinen Mengen Wasser, bis dieses nichts Lösliches mehr aufnimmt (was man leicht daran erkennt, dass es nicht mehr alkalisch reagirt), und sammelt die Laugen in einer kleinen tarirten Schale. Man kann sich dieses Auslaugen erleichtern, wenn man die überzogene Fläche des Abdampfgeschirres mit einem stumpfen Porcellanspatel sanft überfährt, wobei zugleich der grösste Theil des krystallisirten kohlensauren Kalks abgestossen und aufgeschwemmt wird. Was jetzt noch haftet, löst sich bis auf die Kieselerde leicht in verdünnter Salzsäure, und wird aus dieser Lösung durch kohlensaures Natron in demselben Zustande, wie der Abdampfrückstand es enthielt, wieder niedergeschlagen. Man benetzt daher die innere Fläche des Geschirres mit Salzsäure, verdünnt nach einigen Minuten mit Wasser, leert in eine gut glasirte Schale aus, wäscht nach, übersättigt mit Soda, erwärmt, sammelt den entstandenen und krystallinisch gewordenen Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus, fügt ihn mittels der Spritzflasche zu dem Inhalte der tarirten Schale und trocknet ein. Bei der Behandlung mit dem kohlensauren Natron wird sich von dem gefällten kohlensauren Kalk allerdings abermals ein Theil anlegen; ist er mechanisch nicht loszubringen, so bestimmt man sein Gewicht durch Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Oxalsäure, u. Glühen des Niederschlages. (Arch. Pharm. [7] **4**. 9.)

**G. C. Wittstein**, Ueber die *chemische Analyse der Pottasche*. (Ztschr. d. allg. öst. Apoth.-V; Pharm. C.-H. **16**. 226.)

**A. Angell**, Ueber die *Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette*, durch das Einsinken eines Gewichtes. (Chem. N. **31**. 226.)

**Ch. Heisch**, *Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette*. (Chem. N. **31**. 227.)

**E. Fleischl**, *Modification der Gallenfarbstoffprobe*. Die ursprünglich von Gmelin herrührende Reaction auf Gallenfarbstoffe wird jetzt allgemein in der Weise ausgeführt, dass man statt untersalpetersäurehaltiger Salpetersäure reine, ausgekochte Salpetersäure zusetzt, die Flüssigkeiten mischt und dann auf den Boden des Probirgläschens vorsichtig eine Schichte concentrirter Schwefelsäure fliessen lässt (Brücke'sche Modification). So angestellt ist die Reaction deshalb besser, weil sie nicht gleichzeitig in der ganzen Flüssigkeit auftritt und nicht so rasch wieder verschwindet, sondern sich ganz allmälig von der Grenzschicht der beiden Flüssigkeiten nach oben fortpflanzt. Das sehr grosse specifische Gewicht der Schwefelsäure macht, dass sich die Flüssigkeiten viel langsamer mischen und man alle Farben, die sonst nach einander auftreten, gleichzeitig über einander stehen sieht. Man kann sich das jedesmal unmittelbar vor der Reaction auszuführende Auskochen der Salpetersäure ersparen, ohne einen der Vortheile, welche die Brücke'sche Methode bietet, zu verlieren, wenn man auf die Anwendung freier Salpetersäure verzichtet und der zu untersuchenden Flüssigkeit statt ihrer eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Natron (Chilisalpeter) zumischt. Das Salz wirkt auf die Gallenfarbstoffe gar nicht ein und man hat alle Musse, die concentrirte Schwefelsäure auf den Boden der Eprouvette nachfliessen zu lassen. Die Reaction tritt hier noch weniger stürmisch ein, als bei reiner Salpetersäure, verläuft noch langsamer und hält sich leicht $^1/_2$ Stunde und länger. Die übrigens dieser modificirten Methode entschieden zukommende grössere Empfindlichkeit erklärt sich wahrscheinlich daraus, dass die etwa auftretenden sehr kleinen Mengen der farbigen Körper bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel freier Salpeter- und Untersalpetersäure zu rasch weiter oxydirt oder sonstwie zerstört werden und diese Säuren eben bei Anwendung von Salpeter nur sehr allmälig und schichtweise frei werden, während die über dem farbigen Ring stehende Flüssigkeit immer noch neutral oder fast neutral reagirt. (Med. C.-Bl. **13**. 561.)

## 8. Technische Chemie.

**G. Krause**, Ueber das *Absüssen des Chlorkaliums* in den chemischen Fabriken von Stassfurt und Leopoldshall. (Pol. J. **217**. 44.)

**J. Aron**, Ueber die *Wirkung des Quarzsandes auf die Thone beim Brennprocess*. (Pol. J. **217**. 47.)

**Ad. Greiner**, Ueber *phosphorhaltigen Stahl*. (Pol. J. **217**. 33.)

**C. H. Viedt**, Ueber *schwarze Schreibtinten*. (Pol. J. **217**. 73 146.)

**R. Böttger**, Ueber die Gewinnung eines schön *grün gefärbten mangansauren Baryts*. Ueber diesen ausgezeichnet schönen grünen Farbstoff, der das giftige Schweinfurter Grün in vielen Fällen zu ersetzen im Stande sein dürfte, hat jüngst E. Fleischer sehr schätzenswerthe Andeutungen in die Oeffentlichkeit gelangen lassen. Derselbe fand, dass die Schönheit dieses sogenannten Barytgrüns einestheils von der Alkalität der zur Verwendung kommenden Rohmaterialien, anderentheils von der Temperatur, welcher man dasselbe aussetzt, abhängig sei. Die besten Resultate erziele man, wenn man eine Auflösung von gewöhnlichem mangansauren Kali (sogenanntem mineralischen Chamäleon) in der Siedhitze mit einer Auflösung von Chlorbarium fälle und den hierbei resultirenden bläulichvioletten Niederschlag nach gehörigem Aussüssen und Trocknen einer die helle Rothgluth nicht übersteigenden Temperatur, unter Zutritt der atmosphärischen Luft aussetze. Nach des Vf's. Erfahrungen erhält man indess diesen Farbstoff auf folgende Weise in einer noch weit schöneren Farbennüance: Man trage in ein geschmolzenes Gemisch von 2 Thln. Aetzkali und 1 Thl. chlorsaurem Kali nach und nach 2 Thle. fein gesiebten Braunstein ein, bringe die Masse schliesslich zum schwachen Glühen, lasse erkalten, überschütte sie im gepulverten Zustande mit kaltem Wasser, filtrire und versetze das prachtvoll grün gefärbte Filtrat in der Kälte mit einer Auflösung von salpetersaurem Baryt. Den hierbei sich abscheidenden neutralen mangansauren Baryt von schön violetter Farbe süsse man gehörig aus, versetze ihn im getrockneten Zustande mit $^1/_2$ bis 1 Thl. Barythydrat und bringe das Gemisch unter fortwährendem Umrühren in einer mehr flachen als hohen Messing- oder Kupferschale zur schwachen Rothgluth, bis der Inhalt der Schale nach erfolgtem Erkalten eine rein grüne Farbe zeigt. Schliesslich wird derselbe aufs feinste zerrieben und zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser behandelt, um das etwa noch vorhandene Barythydrat zu entfernen. (Pol. Notizbl. **30**. 240.)

# Ueber die Constitution der Benzolderivate,

von

Dr. E. Nölting.

Kaum irgend ein Gebiet der Chemie ist in den letzten Jahren mit so grosser Vorliebe von so vielen Forschern bearbeitet worden, wie die Gruppe der sogen. aromatischen Verbindungen. Dies rührt jedenfalls daher, weil die auf diesem Gebiete erlangten Resultate nicht nur theoretisch interessant, sondern auch praktisch wichtig sind; gehört doch die ganze Classe der Theerfarbstoffe, die seit 20 Jahren die Grundlage einer blühenden und sich stetig entwickelnden Industrie bildet, den aromatischen Verbindungen an. Wohl in keinem anderen Zweige der chemischen Industrie gehen Theorie und Praxis so nahe Hand in Hand, und unterstützen sich so wesentlich wie in diesem. Jede Entdeckung auf dem Gebiete der Theorie findet alsbald ihre Anwendung in der Industrie, und dadurch, dass die Praxis heut zu Tage sämmtliche Rohmaterialien in beliebigen Mengen und vollkommener Reinheit dem Theoretiker liefert, wird andererseits diesem das Arbeiten bedeutend erleichtert. In Folge dessen ist auch die Literatur über aromatische Verbindungen besonders in den letzten 10 Jahren ungemein angeschwollen und die widersprechendsten Ansichten haben sich geltend gemacht, so dass es nicht nur dem Praktiker, sondern selbst dem theoretischen Chemiker, der diesen Gegenstand nicht zu seinem Special-Studium gemacht hat, oft schwer wird, sich zu orientiren. Es schien mir demnach von einigem Nutzen, eine gedrängte Zusammenstellung der wichtigsten über diesen Gegenstand geäusserten Ansichten zu machen, und eine Uebersicht der einfachsten Substitutionsproducte der Benzole zu geben, wie sie dem heutigen Stande unserer Kenntnisse entspricht.

Nachdem Kekulé* gezeigt, dass sich die ganze Classe der aromatischen Verbindungen als Abkömmlinge eines einzigen Kohlenwasserstoffes, des Benzols, betrachten lässt, und durch seine elegante Hypothese über die Constitution des Benzols eine einfache Erklärung der in dieser Gruppe so häufigen Isomerieverhältnisse gegeben hatte, richtete sich das Bestreben vieler Forscher dahin, die relative Stellung der in das Benzol eintretenden Seitenketten zu ermitteln. Diese Ermittelung kann zweierlei Art sein. Man kann entweder festzustellen suchen, welchen anderen Derivaten derselben Ordnung ein Benzolderivat in Bezug auf Stellung der Seitenkette entspricht, ohne Rücksicht auf die definitive Stellung derselben am Benzolringe zu nehmen (Bestimmung der Zusammengehörigkeit), oder man kann die durch Zahlen ausdrückbare relative Stellung in einzelnen Derivaten oder ganzen Reihen bestimmen wollen. (Definitive Ortsbestimmung.)

Im ersteren Falle geht die Untersuchung unabhängig von jeder Benzolformel, ja unabhängig von jeder Hypothese über die Bindung der Kohlenstoffatome vor, im zweiten Falle stützt sie sich auf ein gewisses Benzolschema (z. B. das Kekulé'sche Sechseck), welches allen Betrachtungen zu Grunde gelegt wird. Es könnte demnach scheinen, dass der Werth aller sich auf dem weiten Gebiete bewegenden Arbeiten von dem Werthe der zu Grunde gelegten Benzolformel abhänge, dass alle aus ihnen abgeleiteten Schlüsse mit dem Falle des speciellen Benzolschemas null u. nichtig würden. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn die so gefundenen Gesetzmässigkeiten können unmöglich zufällige sein; und eine neue Theorie, die die alte ersetzen will, muss ihre Erklärung in sich fassen. Ebenso gut, wie man beim Sturze der Typentheorie die typischen Formeln mit Leichtigkeit in die jetzigen Structurformeln umschreiben konnte, ebenso gut wird man, falls Kekulé's Hypothese durch

* Annalen der Chemie und Pharmacie 137. 129.

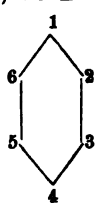
eine andere ersetzt würde, die auf jener basirten Schlüsse der neuen Formel anpassen können.

Was die Formel des Benzols anbetrifft, so ist hier nicht der Ort, auf eine nähere Discussion der verschiedenen, über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes ausgesprochenen Hypothesen einzugehen.* Alle vorgeschlagenen Formeln sind von der Kekulé'schen verdrängt worden, aber auch diese trägt manche Unwahrscheinlichkeiten in sich und reicht zur Erklärung aller Thatsachen nicht aus.** Unverkennbar ist es jedoch, dass sie für das System, die Classification der aromatischen Verbindungen, grosse Dienste geleistet hat und noch leistet, und deshalb ist es wohl gerechtfertigt, wenn man sie in Ermangelung einer besseren auch jetzt noch den Betrachtungen zu Grunde legt.

Als thatsächlich erwiesen, hauptsächlich durch die geistreichen Speculationen Ladenburg's auf Grund seiner eigenen und fremder Arbeiten, kann man folgende Sätze ansehen.

1. Alle 6 Wasserstoffatome des Benzolkernes sind unter einander gleichwerthig.

2. Wenn irgend eines dieser Wasserstoffatome durch eine andere Gruppe ersetzt wird, so sind noch 2 Mal 2 Wasserstoffatome vorhanden, die zu dem ersten symmetrisch liegen. Anders ausgedrückt, wenn in dem Benzol an die mit (1) bezeichnete Stelle irgend eine Gruppe tritt, so entstehen bei weiterer Substitution eines Wasserstoffatomes nicht 5 verschiedene Derivate, je nachdem die 5 anderen H-Atome ersetzt werden, sondern nur 3, denn




die durch Substitution von 2 und 3 erhaltenen Körper sind mit den durch Substitution von 6 und 5 erhaltenen identisch. Der Stellung 1,2 entspricht 1,6; der 1,3, 1,5, der 1,4-Stellung endlich entspricht keine andere.

Hieraus folgt, dass drei und nur drei isomere Disubstitutionsproducte des Benzols möglich sind; und in der That sind dieselben für fast alle Fälle bekannt (vergl. die Tabelle weiter unten). Neuerdings wollten verschiedene Forscher vier isomere Diderivate gefunden haben, alle hierauf bezüglichen Thatsachen haben sich aber bei genauer Untersuchung als irrthümlich erwiesen.

---

*Vergl. Kekulé, loc. cit.; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **2**. pag. 362; Annalen **162**. pag. 77.

Dewar, Proceedings of the Royal Society of Edinburgh.

Städeler, Journ. f. prakt. Chem. **102**. 106.

Wichelhaus, Berichte **2**. pag. 197.

Ladenburg, Ber. **2**. pag. 140. 172; **5**. pag. 322; **7**. pag. 1133. Annalen **172**. pag. 331.

Michaelis, Berichte **5**. pag. 463.

Claus, Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organ. Chemie, Freiburg 1868.

Kolbe, Ueber die Constitution der organ. Kohlenwasserstoffe.

Czyrniansky, Chemische Theorie auf Grundlage der rotirenden Bewegung der Atome.

Carius, Annal. **149**. pag. 287.

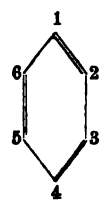
Havrez, Principes de Chimie, citirt in Kekulé's Lehrbuche.

Radziszewski, Berichte **6**. pag. 813.

Körner, Sull' isomeria etc. Gazetta Chimica 1874. pag. 305.

**Z. B. der Bildung der 1,2 neben den 1,4 Verbindungen; des eigenthümlichen Verfahrens der Meta- (1,3) Verbindungen der Derivate mit 6 Atomen Kohlenstoff (vergl. Körner's einschlägige Bemerkungen, loc. cit.)

Dass die Kekulé'sche Formel mit ihrer abwechselnd doppelten und einfachen Bindung der Kohlenstoffatome den Thatsachen nicht vollkommen entspricht, ist klar, denn nach derselben sollten die Stellungen 1,2 und 1,6 nicht identisch sein. (1,3 bliebe dagegen auch in diesem Falle gleich 1,5.)




Mit Zugrundelegung unserer jetzigen Anschauungen über Werthigkeit und Verkettung der Atome dürfte sich jedoch kaum eine bessere finden lassen; ein neuer Beweis, dass unsere Theorien durchaus nicht vollkommen sind.

In neuerer Zeit pflegt man vielfach den Betrachtungen über Stellung nur ein einfaches Sechseck zu Grunde zu legen; man will dadurch nur die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome, welche durch eine grosse Anzahl von Thatsachen wahrscheinlich gemacht wird, ausdrücken, ohne über die nähere Constitution des Kernes irgend welche Hypothese zu machen.*

Diese Bezeichnungsweise soll auch in den folgenden Seiten benutzt werden.

Die ersten Versuche zur absoluten Stellungsbestimmung rühren von Kekulé u. Baeyer** her.

K. nimmt an, dass ein in den Benzolkern eintretendes Atom oder eine Atomgruppe die Fähigkeit der benachbarten Wasserstoffatome, von der gleichen Gruppe substituirt zu werden, vermindert, dass ein zweites gleichartiges Atom sich demnach in möglichster Ferne des ersten anlagern wird. Wenn man die 6 Wasserstoffatome, wie oben mit den Zahlen 1 bis 6 bezeichnet, würde sich also das 1,4 Derivat bilden.

Baeyer, auf gewisse Analogien in der Fettreihe (Bildung des Aethylidenchlorids aus Chloräthyl etc.) gestützt, meinte im Gegentheil, dass gleichartige Gruppen beim Eintritte in's Molekül sich auch anziehen, dass sich auch unter Umständen 1,2 Derivate bilden können. Das Experiment lehrte später, dass beide Fälle eintreten können, dass beide häufig neben einander verlaufen, dass endlich auch unter gewissen Umständen 1,3 Derivate entstehen, und in manchen Fällen sogar alle drei Arten von Verbindungen gleichzeitig sich bilden. Welchen Gesetzmässigkeiten der successive Eintritt substituirender Gruppen in das Benzol gehorcht, werde ich weiter unten erörtern.

Körner*** war der Erste, welcher sich mit Versuchen über die relative Zusammengehörigkeit der Benzolderivate, hauptsächlich der Disubstitutionsproducte, beschäftigte. Er wählte zur Unterscheidung der drei Reihen isomerer Diderivate die Bezeichnungen Ortho, Meta und Para, da dieselben sich schon für einzelne Verbindungen eingebürgert hatten, und führte dieselben zuerst bei den Jodphenolen durch. Das aus dem gewöhnlichen Jodanilin dargestellte nannte er Orthojodphenol, das dem Dinitrobenzol entsprechende Parajodphenol, endlich das dritte, welches neben der Orthoverbindung in geringer Menge beim Jodiren von Phenol entsteht, Metajodphenol. Alle Diderivate nun, welche sich in eines dieser Jodphenole direct oder indirect überführen oder aus ihnen darstellen liessen, wurden mit diesem Jod-

---

* Havrez nimmt an, dass die 6 Kohlenstoffatome im Kreise verbunden, und jedes mit dem anderen durch anderthalb Valenzen verkettet ist. Diese, auf den ersten Blick etwas sonderbar erscheinende Ansicht, entbehrt vielleicht nicht jeder Berechtigung.

** Annalen, Supplementband V. pag. 84.

*** Jahresbericht 1867. pag. 615.

phenol in ein und dieselbe Reihe gebracht und demgemäss bezeichnet. Dieselben Benennungen wurden aber in der Folge auch zur Unterscheidung solcher Derivate gebraucht, welche mit den übrigen experimentell nicht in Verbindung zu bringen waren, so nannte man z. B. die direct aus der Benzoësäure entstehenden Verbindungen Orthoderivate, und alle der Salicylsäure entsprechenden Metaderivate, während die aus substituirten Toluolen darstellbaren schon früher als Paraderivate bezeichnet waren. Aehnlich wurde beim Toluol und anderen Verbindungen verfahren. Unter sich standen diese Derivate zum Theil in Verknüpfung, mit den Benzolderivaten von 6 Atomen Kohlenstoff waren sie dagegen ohne allen Zusammenhang. Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass die Namen Ortho, Meta und Para keine Beziehung zu den Plätzen hatten, welche die Seitenketten im Benzol einnehmen; sie sollten nur die zu einander gehörenden, in einander überführbaren Derivate bezeichnen.

Mit der Zeit wurden jedoch ganz bestimmte Begriffe jenen Namen unterstellt: man setzte ziemlich allgemein Ortho = 1,2, Meta = 1,3, Para = 1,4 und übertrug diese Voraussetzungen, in vielen Fällen ohne jeden Anhaltspunkt, auf alle Diderivate des Benzols. Das erste experimentelle Material zur Entscheidung der Stellungsfrage brachten Gräbe* und Baeyer** bei. Gräbe schloss aus seinen Versuchen über Naphtalin die 1,2 Stellung der Phtalsäure. Bei Annahme der Kekulé'schen Formel sind Gräbe's Schlüsse zwingend***, aber sie stehen und fallen auch mit dieser Formel.

Andere Benzolformeln erklären sehr wohl Naphtalin mit 1,3 oder 1,4 Stellung, worauf auch Körner hinweist.

Baeyer machte durch seine Erklärung der Mesitylenbildung aus Aceton sowohl die Kekulé'sche Formel wie die 1,3 Stellung der Isophtalsäure höchst wahrscheinlich.

Ladenburg wies † bald darauf, gestützt auf die Versuche von Hübner und Petermann ††, unabhängig von jeder Benzolformel die 1,4 Stellung der Terephtals. der Paraderivate des Toluols und der Benzoësäure nach. Auch das Hydrochinon, dem Gräbe ohne zwingende Gründe die 1,2 Stellung zuschrieb, und das Resorcin, das in Folge seiner Verknüpfung mit der Terephtalsäure als 1,4 Derivat angesehen wurde, dienten als Grundlage zu Stellungsbestimmungen. Später jedoch stellte sich heraus, dass diese Annahmen unbegründet, und die meisten auf die Constitution der Dioxybenzole basirten Schlüsse hinfällig waren.

Hauptsächlich durch V. Meyer's ††† schöne Untersuchungen wurden verschiedene Repräsentanten der Benzoësäurereihe mit den Dicarbonsäuren verknüpft, der Zusammenhang der sogen. Orthoderivate der Benzoësäure und der Metaderivate des Toluols mit der Isophtalsäure nachgewiesen und die Constitution der Monosubstitutionsproducte der Benzoësäure und des Toluols, der Kressole, Toluylsäuren und Xylole mit Sicherheit festgestellt.

Anders stand es mit den Benzolderivaten von sechs Atomen Kohlenstoff. Nach Meyer's Ueberführung des Dibrombenzols in Terephtalsäure verknüpfte sie mit den Carbonsäuren; im Uebrigen auf das Dogma der 1,2 Stellung des Chinons und den Zusammenhang von Resorcin und Terephtalsäure gestützt, sprach man die direct sich bildenden Anilin- und Phenolderivate als 1,2, die daneben in kleiner Menge entstehenden als 1,3, endlich die dem Dinitrobenzol entsprechenden als 1,4 Verbindungen an.

---

* Annalen 149. pag. 1.

** Annalen 140. p. 306.

*** Denn die 1,3 oder 1,4 Stellung des Naphtalins würde dort zur Annahme von 5- u. 6fach gebundenem Kohlenstoffe führen.

† Berichte 2. pag. 142.

†† Annal. 149. pag. 129.

††† Annal. 156. pag. 265; Ador u. Meyer, ibid. 159. pag. 1.

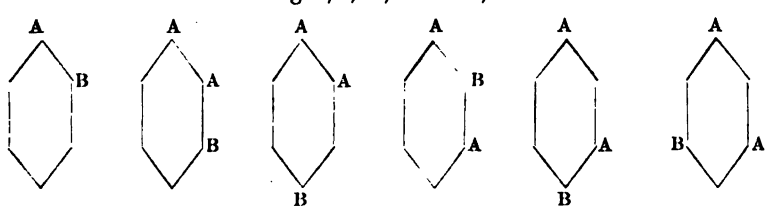
Als das thatsächliche Material hauptsächlich durch die Arbeiten von ZINCKE* und SALKOWSKI** sich mehrte, trat in Folge von sich widersprechenden Uebergängen eine ungeheure Verwirrung ein, die sich in der einschlägigen Literatur der Jahre 1872 u. 1873 deutlich abspiegelt. PETERSEN*** war der Erste, der mit grossem Scharfblicke Licht in diese Verhältnisse brachte.

In einer geistreichen, zur Zeit ihres Erscheinens jedoch wenig beachteten Abhandlung sprach er das Hydrochinon als 1,4, das Dinitrobenzol als 1,3 Verbindung an, und äusserte schon die Vermuthung, dass den auf dem Wege der Kalischmelze und der Cyankaliumdestillation erhaltenen Resultaten kein unbedingtes Vertrauen zu schenken sei, sondern dass Uebergänge auf nassem Wege immer sicherere Schlüsse erlaubten.

SALKOWSKI† und WURSTER†† bewiesen dann mit Zugrundelegung der Constitution der drei Phtalsäuren Ersterer die 1,4 Stellung des Hydrochinons, Letzterer die 1,3 Stellung des Dinitrobenzols. KÖRNER jedoch war es vorbehalten, die Constitution der Benzolderivate mit 6 Atomen Kohlenstoff, ohne Zuziehung anderer Derivate und ohne Zugrundelegung irgend einer Benzolformel, vollständig aufzuklären.

In seiner grossen Abhandlung: Studj sull' isomeria delle così dette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio (Gazzetta Chimica 1874. 305 ff.) sprach KÖRNER die Meinung aus, dass einestheils die Constitution der drei Dicarbonsäuren nicht sicher festgestellt sei, anderentheils dieselben überhaupt nicht als Grundlage zur Stellungsbestimmung der Benzolderivate mit 6 Atomen Kohlenstoff benutzt werden könnten, da alle Uebergänge von letzteren zu ersteren wenig glatt verlaufen. Gleichzeitig lieferte er auch das nöthige experimentelle Material zur definitiven Ortsbestimmung der Di- und Triderivate mit 6 Atomen Kohlenstoff und brachte dieses Capitel so zu sagen zum Abschlusse.

Wie man aus der Benzolformel leicht ersieht, kann ein Diderivat $C_6H_4A_2$ mit einem neu eintretenden Atome B 1, 2 oder 3 Substitutionsproducte, $C_6H_3A_2B$, liefern, je nachdem AA die Stellung 1,4, 1,2 oder 1,3 haben.




KÖRNER wies nun nach, dass das feste Dibrombenzol, Sp. 89°, nur ein Nitroderivat liefert, das flüssige von RIESE 2, endlich das von MEYER und STÜBER entdeckte 3.

Weiter zeigte er, dass aus dem ersten nur ein Tribrombenzol entsteht, aus dem zweiten zwei, aus dem dritten endlich alle drei, dass das erste einem, das zweite zwei, das dritte endlich drei Dibromanilinen entspricht.

Dem ersten kommt demnach unzweifelhaft die Stellung 1,4, dem zweiten 1,2, dem dritten 1,3 zu.

Was die Tribrombenzole anbetrifft, so entsteht das Mitscherlich'sche aus allen drei Dibrombenzolen; es ist also sicher 1,2,4; ein neues, von KÖRNER entdecktes entsteht nur aus zweien, dem 1,2 und dem 1,3 Derivat, besitzt also die

---

* Berichte 5. pag. 114. 791; 6. pag. 123.
** Ibid. 5. pag. 722. 872; 6. pag. 139. 608.
*** Ibid. 6. pag. 368.
† Ibid. 7. pag. 1008 (auch 2. 370 und 373.)
†† Ibid. 7. pag 148. 213.

Stellung 1,2,3, das dritte von Stüber entdeckte endlich, welches sich nur aus den 1,3 Dibrombenzol erhalten lässt, ist folglich 1,3,5. Körner pflegt es als das symmetrische zu bezeichnen.

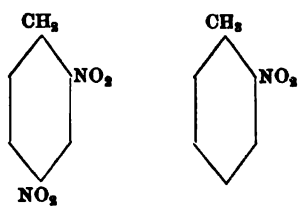
Diese Schlüsse hat Körner durch eine ausserordentlich grosse Zahl von Ueberführungen und Transformationen gestützt, und die übrigen Di- u. Triderivate durch zahllose parallele Uebergänge mit den Brombenzolen verknüpft.

Die Phenole hat Körner in dieser Arbeit nur unvollständig, die Sulphoderivate gar nicht behandelt.

Auf anderem Wege war Griess* zu denselben Resultaten gelangt. Er zeigte, dass dem Phenylendiamin, Sp. 140°, nur eine Diamidobenzoësäure entspricht, während von dem bei 99° schmelzenden 2 und von dem bei 63° schmelzenden 3 isomere Säuren sich ableiten; dass demnach dem ersten die 1,4, dem zweiten die 1,2, dem dritten die 1,3 Stellung zukommt, was mit Körner's Ansichten vollkommen übereinstimmt. Alle Widersprüche, die sich früher auch bei den Benzolderivaten mit 6 Atomen Kohlenstoff gefunden hatten, und die schon grösstentheils von Wurster und Salkowski gehoben worden waren, fanden somit ihre Erledigung.

Auch der directe Beweis für die Constitution der Phtalsäuren ist uns durch diese Arbeiten ermöglicht.

Wurster hat bekanntlich das Dinitrotoluol durch Amidirung und Elimination des Methyls in Phenylendiamin, Sp. 63°, übergeführt, und diesem Phenylendiamin kommt nach den übereinstimmenden Versuchen von Griess und Körner die 1,3 Stellung zu. Das Dinitrotoluol entsteht nach Beilstein und Kuhlberg** aus den beiden, durch directe Nitrirung des Toluols erhaltenen Mononitrotoluolen und liefert durch Elimination einer Nitrogruppe das flüssige sogen. Orthonitrotoluol; das feste Nitrotoluol ist nun durch seinen Zusammenhang mit dem festen Toluidin und Ueberführung dieses letzteren in Paratoluylsäure, Terephtalsäure und Paraoxybenzoësäure resp. Anissäure sicher als 1,4 Derivat charakterisirt. Das Dinitrotoluol kann demnach nur die Stellung 1,2,4 haben, Nitrotoluol u. das daraus entstehende Rosenstiehl'sche Orthotoluidin können nur 1,2 sein.




Diese Formeln werden den beiden erwähnten Körpern übrigens allgemein gegeben; man stützt sich dabei aber auf die 1,2 Stellung der Phtalsäure, die durch ihre Bildung aus Naphtalin zwar wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen wird, während ich dieselben hier ganz unabhängig von den Carbonsäuren bewiesen habe.

Das flüssige Orthotoluidin ist nun durch verschiedene Uebergänge mit der Salicylsäure und Phtalsäure verknüpft (Ueberführung in Orthotoluylsäure und Oxydation dieser letzteren zu Phtalsäure; Weith***; Ueberführung in Orthokressol und Salicylsäure, Kekulé †).

Es ergiebt sich hieraus die 1,2 Stellung der Phtalsäure und der Salicylsäure. Da die 1,4 Stellung der Terephtalsäure von Ladenburg nachgewiesen ist, bleibt für

---

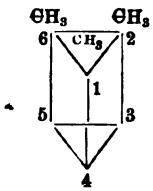
*Berichte 7. pag. 1223.
**Annalen 155. pg. 1.
***Berichte 6. pag. 418; 7. pag. 1057.
†Ibid. 7. pag. 1006.

die Isophtalsäure nur noch die 1,3 Stellung übrig. Ein directer Beweis für dieselbe ist auch die von WURSTER* ausgeführte Umwandlung des 1,3 Dibrombenzols in Brombenzoësäure (Sp. 153° der Isophtalsäure entsprechend) und Isophtalsäure.

Alle oben erwähnten Uebergänge von den Toluolen zu den Benzoësäuren und Dicarbonsäuren sind glatt, vielfach controllirt und in allen drei Reihen parallel durchgeführt. Die Möglichkeit von Umlagerungen dürfte demnach ausgeschlossen sein.

Ich glaube also auf diese Thatsachen gestützt, die Stellung der Phtalsäure als 1,2, und der Isophtalsäure als 1,3, zum ersten Male unabhängig von jeder Benzolformel nachgewiesen zu haben, gerade wie LADENBURG seiner Zeit für die Terephtalsäure die Stellung 1,4 bewiesen hat.**

Daraus folgt gleichzeitig die Unzulässigkeit der Prismaformel. Nachdem durch LADENBURG's*** schöne Arbeit die symmetrische Constitution des Mesitylens nachgewiesen, konnte demselben bei Annahme des Prisma's keine andere als die folgende Formel zukommen.




woraus man die 1,2 Stellung der Isophtalsäure folgern müsste. Da aber, wie oben gezeigt, Isophtalsäure 1,3 ist, ist die Prismaformel nicht länger haltbar.

---

* Berichte 6. pg. 1486.

** Auch die 1,2 Stellung der Orthonitrobenzoësäure (und mit ihr der Anthranil- und Salicylsäure) wird durch GRIESS' Arbeit unzweifelhaft gemacht.

*** Berichte 7. pg. 1684.

(Schluss folgt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Californisches Opium** aus dem Bezirk Sutter am Sacramento River enthält nach FLINT in frischem Zustande 7¾ p. c. Morphium, giebt an siedendes Wasser 52 p. c. lösliche Substanz ab und verliert beim Trocknen bei 100° C. 17 p. c Das trockene Opium würde demnach 9,34 p. c. Morphium ergeben. Die hohen Arbeitslöhne in Californien lassen die Mohncultur, allein des Opiums wegen, unvortheilhaft erscheinen, aber die Samen enthalten viel Oel und dienen nach dem Auspressen als werthvolles Viehfutter, so dass die Mohncultur nach allen diesen Gesichtspunkten lohnend ist. Dieses Opium ist in der Structur homogener als das von Smyrna, hat einen starken narkotischen Geruch und ist in seinen physikalischen Eigenschaften untadelhaft. (Americ. Journ.; Arch. Pharm. [7] 4. 88.)

## Technische Notizen.

**Kritische Untersuchungen über den Werth von Naphtalin und Petroleum als Ersatzmittel für Cannelkohle bei der Gasfabrication;** von A. WAGNER. Für die Cannelkohle, welche man bei der Gasfabrication als Zusatz zu anderen Kohlen benutzt, um die Quantität des ölbildenden Gases zu erhöhen und dadurch die Leuchtkraft zu steigern, sind verschiedene Ersatzmittel in Vorschlag gebracht und patentirt worden. Vf. hat dieselben auf ihren praktischen Werth geprüft. Nach HAMILTON (Patent 1867) soll man bituminöse Schiefer oder Kohlenmaterialien mit einer siedenden Lösung von Naphtalin $C_{10}H_8$ in rohen Steinkohlenölen tränken. Vf hat indess gefunden, dass hierdurch die Leuchtkraft des Gases nicht erhöht, sondern

im Gegentheil vermindert wird, da das Naphtalin sich in der Glühhitze nicht in permanente Gase, d. h. nicht in solche Gase verwandelt, welche bei Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur uncondensirt bleiben. — Ein Patent von M'Kenzie (1865), sowie ein später folgendes von Walker und Smith bezwecken einen Petroleumzusatz, indem man bituminöse Kohle oder Torf oder andere passende Materialien mit Petroleum tränkt. Dies hat sich gleichfalls als unpraktisch erwiesen, da das leicht flüchtige Petroleum mit den im Anfang der Destillation sich entwickelnden Wasserdämpfen entweicht, ohne vergast zu werden. Die Schädlichkeit des Wasserdampfes bei der Umwandlung von Petroleum in Leuchtgas wurde durch directe Versuche dargethan. — Ein Patent von Spencer (1873) schreibt vor, aus Petroleum zuerst schwere Gase zu bereiten und diese mit Wasserdampf durch glühende Retorten zu leiten; dies ist nicht nur sehr umständlich, sondern aus dem angeführten Grunde auch ganz unvortheilhaft. — Nach Parker (1872) soll man Kohlenstaub mit kaustischem Kalk und Petroleum mit kaustischem Kalk verwenden. Dieser Zusatz aber gewährt nicht nur keinen Nutzen, sondern vermindert die Ausbeute beträchtlich. — Cormack (1862) destillirt Petroleum, Theer, Oel etc. mit Wasserdampf und ebenso Haseltine Petroleum mit Wasserdampf. Beides ist erfolglos.

Will man Petroleum zur Gaserzeugung benutzen, so ist es weit besser, dasselbe ohne jeden Zusatz anzuwenden. Reines Petroleum ist aber hierfür in der Praxis im grösseren Maassstabe nicht angewendet worden, sondern nur die beim Raffiniren des Petroleums bleibenden Rückstände. Die bekanntesten Apparate letzterer Art sind die von Hirzel und Riedinger. Vf. theilt Versuche mit, durch welche er die Umstände festzustellen gedenkt, unter denen man die günstigste Ausbeute an Petroleum erhält. Es zeigte sich, dass man den Dampf hinreichend lange der Glühhitze aussetzen muss. Da das aus Petroleum erzeugte Gas sehr kohlenstoffreich ist, so muss aus Brennern mit enger Oeffnung gebrannt werden. Mischt man das Petroleumgas aber mit wenig oder nicht leuchtendem Gase, so giebt es auch bei Anwendung gewöhnlicher Brenner eine geeignete Flamme. Als man Wasserstoff mit Petroleumdämpfen beladen durch glühende Röhren leitete, entstand ein Gas, welches mit prachtvoller Flamme, ohne zu russen, brannte. Hiernach erscheint das Petroleumgas zur Erhöhung der Leuchtkraft geringwerthigen Gases im höchsten Grade geeignet.

Was den Kostenpunkt bezüglich des Ersatzes verschiedener Kohlensorten durch Petroleum betrifft, so stellt Vf. Rechnungen an, welche ergeben, dass 1 Ctr. Petroleum gleichwerthig ist mit: 2,6 Ctr. Boghead, 4,8 Ctr. Pankraz-Platten oder 4,9 Falkenauer Kohle und 12,5 Saarbrücker Kohle. Nun kostet 1 Ctr. Petroleum in Europa weit mehr als die angegebenen Quantitäten der drei erstgenannten Kohlen, und man wird deshalb aus diesem Grunde das Petroleum nicht mit Vortheil als Ersatz dafür anwenden. $12^1/_2$ Ctr. Saarbrücker Kohle aber kosten in vielen Gegenden Deutschlands zwar mehr als 1 Ctr. Petroleum, dafür liefern sie aber bei der Vergasung gegen 8 Ctr. Coaks, welche den Ankaufspreis der Kohle reichlich zur Hälfte decken, so dass zur Gaserzeugung, selbst in ungünstigster Lage Deutschlands, die Ankaufskosten von Saarbrücker, und ebenso von Zwickauer, böhmischen und anderen Gaskohlen geringer sind, als die von Petroleum und Petroleumrückständen, wenn man gleichen Leuchtwerth erzielen will. (Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1875. 1; Pol. J. 216. 250.)

**Unauslöschliche Tinte für Chlorbleiche zum Stempeln und Zeichnen zu bleibleichender Baumwollen- und Leinenstücke.** I. 1 Thl. Steinkohlentheer wird mit 1 Thl. Benzin verdünnt u. $^1/_{10}$ Thl. Kienruss hineingerührt. Mit der homogenen Masse wird gestempelt und dann getrocknet. Durch Zufügen von mehr oder weniger Benzin lässt sich die Masse dicker oder dünner machen. II. Man löst 200 Grm. Weinsteinsäure in 1 Lit. heissen Wassers, nimmt 1 Lit. dieser Flüssigkeit und rührt 100 Grm. Anilinöl hinein. Nachdem dieses sich gelöst hat, fügt man die andere Hälfte der Weinsteinsäurelösung hinzu, rührt gut um und löst in der heissen Masse 100 Grm. chlors. Kali. Sollte sich dieses nicht gänzlich lösen, so kann man noch etwas heisses Wasser hinzubringen. Ist Alles gelöst, so lässt man die Masse erkalten und absetzen. Am anderen Tage filtrirt man von dem gebildeten doppelt-weins. Kali ab. Die erhaltene klare Auflösung von chlors. Anilin mus 7° B zeigen. Zeigt sie nicht soviel, so verwendet man zur Herstellung weniger Wasser. Diese Auflösung verdickt man mit Gummi arabicum bis zur gewünschten Consistenz, und der verdickten Masse fügt man auf je 1 Lit. 20 Grm. Kupfervitriol in wenig Wasser gelöst hinzu. Mit der gut verrührten Masse kann man sofort drucken. Das chlors. Anilin kann man aufbewahren: man darf aber erst unmittelbar vor dem Gebrauch das Kupfersalz zusetzen. Nach dem Drucken lässt man die bedruckten Stellen der Waare 24 Stunden lang sich oxydiren und kann dann bleichen. Die alkalischen Bleichflüssigkeiten entwickeln zusammen mit dem Chlorkalk das Schwarz vollkommen. (Reimann's Färberzeitung; Pol. C.-Bl. 29. 652.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Oct 15

No. 37. **Chemisches** 15. September 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Constitution der Benzolderivate, von Dr. E. NÖLTING. (Schluss aus vor. Nr.) — Kleine Mittheilungen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**K. Heumann,** Zur *Flammentheorie*: Die Distanz zwischen Flamme und Brenner. Die Erscheinung, dass eine Gasflamme den Brennerrand, die Kerzenflamme den Docht nicht unmittelbar berührt, wurde zuerst von R. BLOCHMANN erwähnt u. einer Prüfung unterzogen. Er giebt dafür eine Erklärung, welche im Wesentlichen darauf hinausläuft, dass sich erst eine geeignete Mischung von Leuchtgas und Luft bilden müsse, bevor die Flamme entstehe. Vf. zeigt indess durch Versuche, dass die Ursache nur in einer Abkühlung des Gases durch den relativ kalten Brenner liegt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 952.)

**Chevreul,** Einige Bemerkungen über eine Schrift von MELSEN's: Historische Notiz über J. B. VAN HELMONT in Bezug auf die *Definition und Theorie der Flamme*. (C. r. **81**. 307.)

**A. Kundt** und **E. Warburg,** Ueber die *specifische Wärme des Quecksilbergases*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 945.)

**Paquet,** Ueber ein *neues Aräometer*. Dieses Instrument gestattet, das spec. Gewicht fester Körper durch eine einzige Beobachtung zu bestimmen. Es besteht, wie das Baumé'sche Aräometer, zunächst aus einem unteren birnenförmigen Theile; darauf sitzt eine Röhre von 1/2 Quadratcmtr. Querschnitt und 15 Cmtr. Länge, auf dieser wiederum eine weitere, unten geschlossene, oben offene Röhre, welche in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt ist. Der Nullpunkt dieser Theilung findet sich bei 2 C.-C., und seine Belastung ist so regulirt, dass es in Wasser bis an das untere Ende der engeren Röhre einsinkt. Letztere hat ebenfalls eine Scala, deren Nullpunkt unten ist und deren übrige Theilstriche in folgender Weise gefunden werden: Gesetzt, das Instrument soll zur Bestimmung des spec. Gewichtes von Körpern dienen, deren absolutes Gewicht weniger als 6 Grm. beträgt, so giesst man 2 C.-C. Wasser in die obere Röhre, wodurch diese bis zum Nullpunkte gefüllt wird. Dann fügt man noch ein Gewicht von 6 Grm. oder statt dessen 6 C.-C. Wasser hinzu, markirt die Stelle, bis zu welcher das Instrument einsinkt, auf der engeren Röhre und theilt den Raum zwischen beiden Punkten in 60 Theile, so dass jeder Theilstrich einem Decigramm entspricht. Um eine Bestimmung zu machen, füllt man die obere Röhre bis zum Nullpunkte mit Wasser, bringt den zu untersuchenden Körper hinein und notirt sowohl den Wasserstand in der oberen Röhre als auch den Grad, bis zu welchem die untere Scala in Wasser einsinkt. Jene Zahl giebt das Volumen, z. B. 3 C.-C., diese das absolute Gewicht, z. B. 5,5, woraus sich das spec. Gewicht $= \frac{5,5}{3}$ berechnet. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 51.)

### 2. Allgemeine Chemie.

**Berthelot,** *Thermische Untersuchungen über das Chlor*. (Ann. Chim. Phys. [5] **5**. 18; C.-Bl. 1873. 523.)

**Berthelot,** Ueber die *Verbrennungswärme der Ameisensäure und Oxalsäure*. (Ann. chim. Phys. [5] **5**. 289; C.-Bl. 1873. 609.)

**J. Thomsen**, *Thermochemische Untersuchungen:* 19. Ueber *Blei* und *Thallium*. Die Resultate sind folgende:

1. *Blei.* a. Bildungswärme des Bleioxyds, des Chlorids, Bromids und Jodids, des Sulphats und Nitrats:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(Pb,O)$ | = 50300 Cal. | $(Pb,J_2)$ | = 39670 Cal. |
| $(Pb,Cl_2)$ | = 82770 „ | $(Pb,O_4,SO_2)$ | = 145130 „ |
| $(Pb,Br_2)$ | = 64450 „ | $(Pb,O_2,N_2O_4)$ | = 109470 „ |

b. Wärmetönung bei der Reaction der Wasserstoffsäuren auf Bleioxyd:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(PbO,2HCl)$ | = 56830 Cal. | $(PbO,2HClAq)$ | = 22190 Cal. |
| $(PbO,2HBr)$ | = 65630 „ | $(PbO,2HBrAq)$ | = 25750 „ |
| $(PbO,2HJ)$ | = 69810 „ | $(PbO,2HJAq)$ | = 31390 „ |

Die Wärmetönung bei der Reaction der wässerigen Säuren ist für die vollständige Präcipitation der Haloidverbindungen berechnet.

c. Neutralisationswärme des Bleioxydes:

| | | |
|---|---|---|
| $(PbO,SO_3Aq)$ | = 23500 Cal. | Das Sulphat völlig niedergeschlagen. |
| $(PbO,N_2O_5Aq)$ | = 17770 „ | |
| $(PbO,2HClAq)$ | = 15390 „ | Das Chlorid und Bromid bleiben in der Lösung. |
| $(PbO,2HBrAq)$ | = 15710 „ | |
| $(PbO,2C_2H_4O_2Aq)$ | = 15460 „ | |

d. Bildungswärme einiger Salze in wässeriger Lösung:

| | | |
|---|---|---|
| $(Pb,O,SO_3Aq)$ | = 73800 Cal. | Das Sulphat völlig niedergeschlagen. |
| $(Pb,O.N_2O_5Aq)$ | = 68070 „ | |
| $(Pb,O,2C_2H_4O_2Aq)$ | = 65760 „ | |
| $(Pb,Cl_2,Aq)$ | = 75970 „ | Das Chlorid und Bromid als Lösung. |
| $(Pb,Br_2,Aq)$ | = 54410 „ | |

e. Lösungswärme einiger Verbindungen:

$(PbN_2O_6,Aq) = -7600$; $(PbCl_2,Aq) = -6800$; $(PbBr_2,Aq) = -10040$.

2. *Thallium.* Die Affinität des Thalliums zum Sauerstoffe ist verhältnissmässig gering, etwa gleich derjenigen des Quecksilbers und Kupfers in dem Oxydul. Wenn diese drei Metalle durch Aufnahme von Sauerstoff in Oxydul übergehen, beträgt die Wärmeentwickelung bezugsweise 42240, 42200 und 40810 Cal., während das Blei, welches unter den anderen Metallen dem Thallium am nächsten steht, für die Bildung von PbO eine Wärmeentwickelung von 50300 Cal. zeigt. Mit der Aufnahme des einen Atomes Sauerstoff ist die Affinität des Thalliums bei Weitem nicht befriedigt; das Oxydul nimmt begierig noch zwei Atome Sauerstoff auf, und zwar unter einer Wärmeentwickelung, die etwa ebenso gross ist, wie bei der Bildung des Oxyduls. Es folgt aus diesen Zahlen im Vergleiche mit der Affinität der Bestandtheile des Wassers, 68360 Cal., dass Thallium nicht das Wasser ohne fremde Hülfe zu zersetzen vermag; dagegen nimmt es mit Begierde den im Wasser gelösten Sauerstoff auf, wodurch die Oberfläche des Metalles sich im lufthaltigen Wasser rein metallisch erhält. Unter dem Einflusse der verdünnten Schwefelsäure löst sich aber das Thallium mit Wasserstoffentwickelung, während ein solches Phänomen nicht beim Kupfer und Quecksilber beobachtet wird. Die Ursache dieses Unterschiedes ist die hohe Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls, die für wässerige Lösungen derjenigen der Alkalien gleich ist. Die Summe der beiden Wärmeentwickelungen, welche der Bildung des Oxyduls und der Neutralisation desselben entspricht, beträgt aber nur 70290 Cal. für die Bildung eines Moleküls in Wasser gelösten Thalliumsulphates, während die zur Sauerstoffabgabe nöthige Zersetzung des Wassers 68360 Cal. in Anspruch nimmt. Die Lösung des Thalliums in verdünnter Schwefelsäure ist demnach von einer sehr geringen Wärmeentwickelung begleitet und kann deshalb nur sehr langsam stattfinden. Das wahre Lösungsmittel für Thallium ist die Salpetersäure; aber hier ist die Reaction eine andere; es zersetzt sich die Säure unter Sauerstoffabgabe, und diese Zersetzung nimmt eine weit geringere Arbeitsmenge in Anspruch als die Zersetzung des Wassers. Wenn das Zersetzungsproduct NO ist, dann entspricht nach des Vf's. Untersuchungen der 1 Atom Sauerstoff liefernden Zersetzung nur 24300 Cal., während eine äquivalente Zersetzung des Wassers 68360 Cal. verlangt. Die Reaction verläuft deshalb im ersten Falle mit einer weit grösseren Energie und mit einer Wärmeentwickelung, die etwa 66540—24300 = 42340 Cal. entspricht, während sie für die Lösung des Metalles in Schwefelsäure nur etwa 70290—68360 = 1930 Cal. beträgt.

Die Affinität des Thalliumoxyduls zum Wasser ist nur gering, denn 1 Mol. desselben entwickelt nur 3230 Cal bei seiner Hydratbildung; auch löst sowohl das Anhydrid als das Hydrat sich in Wasser mit Wärmeabsorption, während die übrigen in Wasser löslichen Basen sich unter Wärmeentwickelung lösen. Da das Thalliumoxydul sich einerseits den

Alkalien, andererseits den in Wasser unlöslichen Metalloxyden durch viele Eigenschaften anschliesst, so bildet die Lösungswärme des Thalliumoxyduls eine wichtige Thatsache zur Beurtheilung verschiedener Phänomene der letztgenannten Oxyde, welche Vf. nächstens besprechen wird. Das Nitrat, das Sulphat und das Chlorür des Thalliums lösen sich in Wasser mit bedeutender Wärmeabsorption, die weit grösser ist, als wir sie bei ähnlichen Salzen anderer Metalle, selbst Salzen des Kaliums, beobachten. Besonders hoch ist die Wärmeabsorption beim Lösen von Thalliumchlorür in Wasser, sie beträgt für 1 Aeq. — 10100 Cal., um fast 6000 Cal. mehr als diejenige des Chlorkaliums.

Die wässerige Lösung des Thalliumoxyduls verhält sich ganz der Lösung eines Alkalis analog; die Neutralisationswärme derselben ist für Schwefelsäure, Salpetersäure u. Chlorwasserstoffsäure ganz gleich derjenigen der Kali-, Natron- und Lithionlösungen, ein Phänomen, das ebenfalls eine ganz besondere Aufmerksamkeit verdient, wie es Vf. in einer folgenden Abhandlung besprechen wird. Für die Chlorwasserstoffsäure gilt diese Uebereinstimmung nur, wenn das gebildete Thalliumchlorür sich nicht aus der Lösung abscheidet; ist dieses aber der Fall, so tritt selbstverständlich eine weit grössere Wärmetönung hervor, weil alsdann die bedeutende Lösungswärme desselben sich hinzuaddirt. Die Thalliumsalze haben einerseits mit den Alkalisalzen, andererseits mit den Salzen des Bleies und Silbers das Verhalten gemeinschaftlich, dass sowohl das Sulphat und Nitrat, wie das Chlorür wasserfrei sind. Auch das Thalliumsesquioxyd zeigt sich als eine starke Basis, dessen Neutralisationswärme selbst diejenige der Thonerde, welche von den Oxyden $R_2O_3$ die höchste Neutralisationswärme besitzt, überschreitet; aber sie ist doch geringer als diejenige der Oxyde des Lanthans, Ceriums, Didyms und Yttriums, insofern man diesen Basen die Formel $R_2O_3$ beilegen möchte.

Zum Chlor, Brom u. Jod zeigt das Thallium eine grosse Affinität. Die Wärmetönung bei der Bildung des wasserfreien Thalliumchlorürs ist für 1 Mol. Chlor 97160 Cal., d. h. eben so hoch wie diejenige, welche die Bildung eines Moleküls wasserfreien Zinkchlorids begleitet oder 97210. Dagegen zeigt die Bildungswärme dieser Chloride in wässeriger Lösung einen bedeutenden Unterschied; es löst sich nämlich das Zinkchlorid in Wasser unter Wärmeentwickelung, die für 1 Mol. 15630 Cal. beträgt, eine äquivalente Menge oder 2 Mol. Thalliumchlorür, dagegen mit Wärmeabsorption, die —20200 Cal. beträgt. Während die Bildungswärme des Zinkchlorides in wässeriger Lösung demnach 112840 Cal. beträgt, ist sie für eine äquivalente Menge Thalliumchlorür nur 76960 Cal., und die Zersetzung der Thalliumlösung durch Zink findet demnach mit bedeutender Wärmeentwickelung Statt.

Die hier folgenden Angaben der Wärmetönungen des Thalliums beziehen sich alle auf das Atom Tl = 204, und gelten für mittlere Temperatur, etwa 18°.

a. Wärmetönung bei der Bildung der Oxyde, der Haloidverbindungen, des Nitrates und des Sulphates des Thalliums.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(Tl_2,O)$ | = 42240 Cal. | Metall und Sauerstoff | |
| $(Tl_2,O,H_2O)$ | = 45470 „ | Metall, Sauerstoff und Wasser | |
| $(Tl_2,O_3,3H_2O)$ | = 86010 „ | | |
| $(Tl,Cl)$ | = 48580 „ | Metall, Chlor, Brom und Jod. | |
| $(Tl,Br)$ | = 41295 „ | | |
| $(Tl,J)$ | = 30180 „ | | |
| $(Tl,O,H)$ | = 56915 „ | Metall, Sauerstoff u. Wasserstoff | |
| $(Tl,O,NO_2)$ | = 60140 „ | Metall, Sauerstoff u. gasförmige Untersalpetersäure od. schweflige Säure | |
| $(Tl_2,O_2,SO_2)$ | = 149900 „ | | |
| $(Tl_2O,H_2O)$ | = 3230 „ | Hydratbildung. | |

b. Wärmetönung bei der Bildung der Thalliumverbindungen in wässeriger Lösung.

| | | |
|---|---|---|
| $(Tl,O,H,Aq)$ | = 53760 Cal. | Es bildet sich Oxydul als wässerige Lösung |
| $(Tl_2,O,Aq)$ | = 39160 „ | |
| $(Tl_2,O,N_2O_5Aq)$ | = 66540 „ | Die Salze werden aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Säure gebildet |
| $(Tl_2,O,SO_3Aq)$ | = 70290 „ | |
| $(Tl,Cl,Aq)$ | = 38480 „ | Es bildet sich eine Lösung der Haloidverbindung aus Metall, Chlor, Brom oder Jod und Wasser. |
| $(Tl,Cl_3,Aq)$ | = 89000 „ | |
| $(Tl,Br_3,Aq)$ | = 56180 „ | |
| $(Tl,J_3,Aq)$ | = 10550 „ | |

c. Wärmetönung bei der Oxydation von Thalliumoxydul zu Thalliumoxydhydrat.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(Tl_2O,O_2,3H_2O)$ | = 43770 Cal. | Anhydrid | Wird durch Sauerstoff und Wasser zu Oxydhydrat |
| $(TlOH,O,H_2O)$ | = 20270 „ | Hydrat | |
| $(TlOHAq,O)$ | = 23425 „ | Oxydation d. wässerigen Lösung. | |

d. Neutralisationswärme der Oxyde des Thalliums.

| | | |
|---|---|---|
| $(2TlOHAq, H_2SO_4Aq)$ | = 31130 Cal. | |
| $(TlOHAq, HNO_3Aq)$ | = 13690 „ | |
| $(TlOHAq, HClAq)$ | = 13760 „ | Wenn kein Chlorür sich niederschlägt |
| $(TlO_3H_3, 3HBrAq)$ | = 30570 „ | Derselbe Werth wird für Chlorwasserstoffs. gelten. |

e. Wärmetönung bei der Reaction der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Thalliumoxydul.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(TlOHAq, HClAq)$ | = 23860 Cal. | $(Tl_2O, 2HJAq)$ | = 60140 Cal. |
| $(TlOHAq, HBrAq)$ | = 27510 „ | $(Tl_2O, 2HCl)$ | = 79280 „ |
| $(TlOHAq, HJAq)$ | = 31610 „ | $(Tl_2O, 2HBr)$ | = 91820 „ |
| $(Tl_2O, 2HClAq)$ | = 44640 „ | $(Tl_2O, 2HJ)$ | = 98560 „ |
| $(Tl_2O, 2HBrAq)$ | = 51940 „ | | |

Die gebildete Haloidverbindung ist in diesen Reactionen als aus der Flüssigkeit vollständig präcipitirt angenommen.

f. Lösungswärme der Thalliumverbindungen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(Tl_2O, Aq)$ | = — 3080 Cal. | $(Tl_2SO_4, Aq)$ | = — 8280 Cal. |
| $(TlOH, Aq)$ | = — 3155 „ | $(TlCl, Aq)$ | = —10100 „ |
| $(TlNO_3, Aq)$ | = — 9970 „ | | |

(Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 85.)

## 3. Anorganische Chemie.

**A. Mermet,** Ueber einige *metallische Doppelsulphocarbonate.* Die Metallsalze, deren Oxyde sich in Ammoniak lösen, also die Nickel-, Kobalt-, Kupfer- und Zinksalze geben mit alkalischen Sulphocarbonaten Niederschläge, welche sich nach weiterem Zusatze des Fällungsmittels wieder lösen. Ein Versuch dieser Art wurde mit einem Nickelsalze ausgeführt, und beim Abdunsten der letztgenannten Lösung im Vacuum erhielt man nach einigen Tagen gut ausgebildete Krystalle von einer solchen Beständigkeit, dass sie sich krystallinisch messen liessen. (C. r. **81**. 344.)

**Weinmann,** Ueber die vermeintliche *Bildung von Ammoniak aus atmosphärischem Stickstoffe.* Fleck beschreibt in seinem Buche über „Benutzung thierischer Abfälle" ein Verfahren, um aus einem Gemenge von Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserdampf Ammoniak darzustellen, indem man die Gase über dunkelroth glühenden Aetzkalk leitet, wobei letzterer, in Folge seiner grossen Affinität zu Kohlensäure, zur Oxydation des Kohlenoxydes auf Unkosten des Sauerstoffes im Wasser Anlass geben soll. Vf. hat auf Veranlassung von E. Kopp diesen Versuch mehrmals wiederholt, doch immer mit negativem Resultate. Fleck, welcher bei einem seiner Versuche 14 Grm. Salmiak erhielt, muss somit wahrscheinlich unter anderen Bedingungen gearbeitet haben. (Ber. Chem. Ges. **8**. 977.)

**F. G. Reichel,** Untersuchungen über die *Schwefelverbindungen des Magnesiums und Aluminiums.* Vf. zeigt, dass sowohl das Magnesium als auch das Aluminium sich bei höherer Temperatur direct mit Schwefel vereinigen. Die Sulphide, sowie das Oxysulphid des Magnesiums lassen sich auch aus den Oxyden der genannten Metalle erzeugen. Thonerde und Magnesia verwandeln sich beim Glühen in Schwefelkohlenstoffdampf in die Sulphide. Wirkt auf Magnesia neben Schwefelkohlenstoff Kohlensäure ein, so entsteht das Oxysulphid, ein Verhalten, welches bei Aluminiumoxyd nicht beobachtet wurde. Magnesiumoxyd lässt sich auch durch Glühen in Schwefelwasserstoff in Magnesiumsulphid verwandeln, doch geht diese Umwandlung langsam vor sich. Durch Schmelzen der Oxyde mit Schwefel kann kein Sulphid erhalten werden, beim Aluminiumoxyd ist auch die gleichzeitige Einwirkung eines Reductionsmittels nutzlos, während das Magnesiumoxyd mit Kohle und Schwefel geschmolzen, oder in Wasserstoffgas und Schwefeldampf erhitzt, Magnesiumsulphid liefert. Das Schwefelaluminium besitzt eine hellgelbe Farbe, ist sehr schwer schmelzbar und bildet dann eine harte krystallinische Masse. Gewöhnlich erhält man es als zusammengebackenes gelbes Pulver. An feuchter Luft und mit Wasser zersetzt sich das Schwefelaluminium sofort in Schwefelwasserstoff und Thonerdehydrat. Bei Luftzutritt verbrennt es zu Aluminiumoxyd und schwefliger Säure. Die Farbe des Schwefelmagnesiums ist je nach seiner Darstellung heller oder dunkler. Das aus Metall und Schwefel erhaltene Magnesiumsulphid besitzt eine gelbgraue schmutzige Farbe, das aus Oxyd dargestellte ist dagegen hellfleischroth. Das Schwefelmagnesium ist bei gewöhnlichen Hitzgraden ganz unschmelzbar, es sintert nicht einmal, sondern besitzt lockere, ganz amorphe Beschaffenheit. Analog dem Schwefelaluminium verwandelt sich das Schwefelmagnesium beim Glühen an der Luft in Magnesiumoxyd. Mit Wasser zerfällt das Schwefelmagnesium in sich lösendes Hydrosulphid und Magnesiumoxyhydrat. Das Magnesium vermag sich

mit mehr als einem Atom Schwefel zu vereinigen, und dieses Product ist mit dunkelgelber Farbe in Wasser löslich. Die Eigenschaft, ein Polysulphid zu bilden, geht dem Aluminium ab. Sowohl das Aluminium- wie das Magnesiumsulphid scheint sich in höherer Temperatur durch Metalle, die grosse Verwandtschaft zum Schwefel haben, zerlegen zu lassen, doch muss es dahingestellt bleiben, ob dieses Verhalten technisch verwerthbar ist. (J. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 55.)

**R. Lussy**, Ueber ein *neues rein violettes Ultramarin*. Ein solches stammte von der Wiener Weltausstellung und ist vom Vf. auf Veranlassung von E. Kopp untersucht worden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 978.)

**E. von Bibra**, Ueber die *Schwärzung des Chlorsilbers* am Lichte und über *Silberchlorür*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 39; C.-Bl. 1875. 449.)

**G. Santessen**, Ueber einige *Niobverbindungen*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 52.)

## 4. Organische Chemie.

**Berthelot**, Ueber die *directe Vereinigung von Propylen mit Jodwasserstoff*. Diese Reaction lässt sich als *Vorlesungsversuch* in folgender Weise demonstriren. Man füllt 2 Ballons mit abgeschliffenem Hals, von je 300 C.-C. Inhalt, den einen mit reinem trocknen Propylen, den anderen mit trocknem Jodwasserstoff und verschliesst sie bis zum Gebrauch sorgfältig. Sobald man den Versuch ausführen will, öffnet man die Ballons, setzt den mit Propylen gefüllten rasch mit der Mündung auf den anderen und verbindet die Berührungsstelle durch einen Kautschukstreifen. Dann kehrt man das Ganze um, so dass der mit Jodwasserstoff gefüllte Ballon oben zu stehen kommt. Sofort beginnt die Einwirkung, und man sieht auf den Glaswänden feine Tröpfchen von Isopropyljodür entstehen, welche sich am Boden sammeln. Nach $^1/_2$ Stunde ist die Reaction vollendet und die Menge des entstandenen Aethers zeigt, dass die Verbindung der Gase fast eine vollständige gewesen ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 106.)

**A. Pinner**, Einwirkung *rauchender Salpetersäure auf Dichlorallylen*. Hierbei wurde eine Nitroverbindung erhalten, welche bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Trichlorpropylen $C_3H_3Cl_3$ und ausserdem eine Verbindung gab, die Vf. für Trichlornitropropylen erklärt. Letzteres ist der reducirenden Wirkung entgangen. Vf. beschreibt eingehend die Constitution des Trichlorallylens und der genannten Abkömmlinge. (Ber. Chem. Ges. **8**. 959.)

**Nevole**, Ueber die Einwirkung von *Zinkchlorid auf Gährungsbutylalkohol*. Hierbei entstehen nur sehr geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs $C_4H_{10}$; dagegen erhält man viel höher siedende Producte, wahrscheinlich Polybutylene, deren Siedepunkt von 120 bis über 400° allmälig steigt. Die flüchtigsten Theile wurden in Brom geleitet und das gebildete Bromid, nach Waschen und Trocknen, einer grossen Reihe fractionirter Destillationen unterworfen. Dabei zeigte sich, dass das Product zwei isomere Butylenbromide enthält: das eine, in geringerer Menge, bei 148—150° siedend und wahrscheinlich identisch mit dem Pseudobutylenbromid von Butlerow, das zweite, bei 158—160° siedend, wahrscheinlich aus gewöhnlichem Butylenbromid bestehend. Die Fraction von 148—150° ergab bei der Analyse einen Ueberschuss von 1 p. c Brom, und man hätte annehmen können, sie bestände aus einem Gemenge von Propylen- und Butylenbromid, trotzdem sie sich durch weitere Destillationen nicht zerlegen liess. Jedoch hat sich Vf. durch Fractioniren einer künstlichen Mischung von wenig Propylenbromid mit bei 158° siedendem Butylenbromid überzeugt, dass sich letzteres ziemlich abscheiden lässt, und dass die bei 148—150° oder selbst bei 152—154° übergehenden Fractionen gering sind und hauptsächlich einen bedeutenden Ueberschuss von Brom, bis zu 3 p. c., enthalten. (Bull. Soc. Chem. Par. [N. S.] **24**. 97; ausführlich 122. Ber. Chem. Ges. **8**. 983.)

**Aug. Freund**, Ueber vermeintliches Vorkommen von *Trimethylcarbinol unter den Producten der alkoholischen Gährung* und eine vortheilhafte Darstellung dieses Alkohols. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 25.)

**Ad. Claus** u. **Wiegand**, Ueber die *Oxylation der Weinsäure durch Silberoxyd* in ammoniakalischer Lösung. Hierbei entsteht Oxalsäure und eine andere organische Säure, welche beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung als dicker Syrup zurückbleibt, aber allmälig in den krystallinischen Zustand übergeht und deren Kalksalz in Wasser unlöslich ist. (Ber. Chem. Ges. **8**. 950.)

**C. Böttinger**, Ueber *Brenztraubensäure*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 957.)

**Joh. Gottlieb**, Ueber die aus Citraconsäure entstehende *Trichlorbuttersäure*. Ausführl. Mittheilung. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 1. C.-Bl. 1874. 35.)

**G. Gerlich**, Ueber *Rhodanallyl* u. *künstliches Senföl*. Vgl. C.-Bl. 1875. 499. (Arch. Pharm. [3] **7**. 124.)

**W. Oechsner**, Ueber die *Reduction des Aethylpropylketons*, $C_3H_5-CO-C_3H_7$. Dieses Keton wurde durch Destillation von butters. Calcium und durch Reinigung des Productes vermittels zahlreicher fractionirten Destillationen von Butyron und Methylpropylketon erhalten. Es siedet bei 122—124° und hat das spec. Gewicht 0,833 bei 0°. Mit Wasser und

Natrium behandelt giebt es einen secundären Hexylalkohol und ein Pinakon. Der erstere, $C_6H_{14}O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\} CH.OH$, bildet eine farblose bewegliche, bei 135° siedende Flüssigkeit. Letzteres, $C_{12}H_{26}O_2$ ist eine ölige schwach campherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 252—255° siedet. Verdünnte Schwefelsäure entzieht ihm 1 Mol. Wasser und giebt ein Pinakolin. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 99.)

**C. L. Jackson,** Ueber eine *neue Base aus dem Nachlauf des Anilins*. Vf. hatte Gelegenheit, die letzten Antheile, welche bei der Destillation einer grossen Menge von ganz hochsiedenden Anilinölen in den Werkstätten von Martius und Mendelssohn-Bartholdy in Rummelsburg bei Berlin erhalten wurden, zu untersuchen. Er fand darin eine neue Base, welche in Alkohol und Aether löslich ist und mit Chloroform und alkoholischem Kaliumhydrat einen dem des Isocyanphenyls ähnlichen Geruch giebt; durch dieses Verhalten weist sie sich als ein primäres Amin aus. Sie ist wahrscheinlich ein *Amidotolylphenyl*. $C_6H_5.C_7H_6.NH_2$. Vf. hat das Nitrat, das Sulphat, das Chlorid, das Chloroplatinat und eine Acetverbindung dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 968.)

**A. Pinner,** Ueber *Chloracrylsäureäther*. Entstehung der *Malonsäure* aus demselben. 2. Mittheilung. (Ber. Chem. Ges. **8**. 963.)

**V. Meyer u. M. Lecco,** Zur *Constitution der Ammoniumverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 936.)

**de Clermont u. Ponomareff,** Ueber *Persulphocyansäure*. Diese Säure giebt mit Ammoniak in einer geschlossenen Röhre auf 100—120° erhitzt Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium, aber kein cyansaures Ammonium. Durch trocknes Kaliumhydrat wird sie schon unter 100° zersetzt, wobei Schwefelkalium und Schwefelcyankalium, aber wiederum kein cyansaures Kalium entsteht. Die Abwesenheit des letzteren Salzes veranlasst die Vff. zu der Ansicht, dass die von Glutz (C.-Bl. 1870. 292) aufgestellte Formel für die Persulphocyansäure $\begin{matrix} CS—NH \\ NH—CS \end{matrix}>S$ nicht zulässig ist, und dass der Schwefel in dieser Säure nicht als Sulphocarbonyl CS existirt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 50.)

**R. Engel,** Ueber die *Metallderivate des Dicyandiamids*. Die Quecksilberverbindung desselben hat die Formel $C_2N_4H_2Hg$. Sie würde sich daher in ihrer Zusammensetzung von der Silberverbindung $C_2N_4H_2Ag$ unterscheiden, welche Haag beschrieben hat. Vf. hat letztere analysirt und gefunden, dass das Silber ebenso wie das Quecksilber 2 Atome H substituirt Den Metallderivaten des Cyanamids kommt die allgemeine Formel $CN_2M_2$ zu. Man kennt bis jetzt die Kupfer-, die Silber-, Quecksilber- und die Bleiverbindung. Die Metallderivate des Dicyandiamids haben die allgemeine Formel $C_2N_4H_2M_6$. — Die Metallderivate des Glykocyamins sind den entsprechenden Derivaten des Kreatins (C.-Bl. 1875. 372) durchaus analog. Auch in ihnen sind zwei Wasserstoff durch Metall (Silber oder Quecksilber) vertreten. Auf Grund dieses Verhaltens des Kreatins und Glykocyamins nimmt Vf. für jenes die von Strecker aufgestellte rationelle Formel an. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 98.)

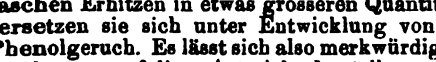
**H. Lüddens,** Ueber das *Diphenyl*. Das Diphenyl lässt sich gut nach dem von Berthelot angegebenen Verfahren darstellen, welches sich in folgender Form ausgezeichnet bewährte Der Benzoldampf wurde nicht nur durch schwaches Kochen des Benzols auf dem Sandbade, sondern ausserdem noch mit einem Kohlensäurestrom durch eine eiserne, in der Mitte mit Bimsteinstücken gefüllte Röhre, die durch einen gewöhnlichen (Gas-) Verbrennungsofen bis zur hellen Rothgluth erhitzt wurde, getrieben. Der stete Kohlensäurestrom thut gute Dienste, theils in der Erhaltung eines ebenmässigen Benzoldampfstromes, theils höchst wahrscheinlich durch Verdünnung des Benzoldampfes und Verhinderung weitgehender Wasserstoffabspaltung. Es setzte sich immer nur sehr wenig Kohle bei diesem Verfahren in den Röhren ab. Das in zwei gekühlten Vorlagen verdichtete Destillationsproduct wurde, nachdem alles Benzol durchgetrieben war, wieder in den Destillationskolben hineingethan, ohne weiter den Apparat auseinander zu nehmen, und dasselbe Verfahren von Neuem begonnen; aber diesmal nur, um vielleicht zwei Drittel der ganzen Menge durchzutreiben. Das übrige Drittel wurde in eine Retorte gegossen und dieselbe Operation von vorn mit dem jetzigen Destillationsproduct begonnen. Nach dem Abdampfen des gesammelten Destillationsproductes auf dem Wasserbade erstarrte die zurückbleibende Masse beim Abkühlen sehr rasch. Aus dieser festen Masse wurde dann mit Wasserdämpfen das reine Diphenyl abgetrieben. — Beim Nitriren des Diphenyls erhielt Vf. (wie schon früher Ostrn) zwei isomere Monoderivate: Ortho- und Paramononitrodiphenyl. (Ber. Chem. Ges. **8**. 870.)

**Ch. Girard,** *Einwirkung der Chlorüre von Alkoholradicalen auf primäre und secundäre Monamine*. Vf. hat vor Kurzem über die Bildung von Methyl-, Aethyl- und Amyldiphenylamin durch Einwirkung der betreffenden Alkoholradicale im Entstehungszustande auf das Diphenylamin berichtet. (C.-Bl. 1875. 163.) Er hat diese Reaction jetzt auch auf das feste (α-) *Dikresylamin* ausgedehnt, dessen Schmelzpunkt bei 77—78° liegt. In einem Autoclaven wurde ein Gemenge von 100 Grm. Dikresylamin, 60 Grm. Chlorwasserstoffsäure (1,17 spec. Gew.) und 22 Grm. reinem Methylalkohol 10—12 Stunden lang auf 250—280° erhitzt. Nachdem der Druck ungefähr 20 Atmosphären erreicht hatte, liess man erkalten

decantirte, behandelte das Product mit Natronlauge und erhitzte gelinde. Darauf wurde im Vacuum fractionirt. Das so erhaltene Methyldikresylamin bildet eine ölige, im Vacuum (20 Mmtr.) bei 230—240° siedende Masse, verbindet sich nicht mit Säuren, färbt sich weder mit Chromsäure, noch mit conc. Schwefelsäure, Wasser, Benzin und Aether. Auf analoge Weise wurden die entsprechenden Aethyl- und Amylderivate erzeugt. Das *Aethyldikresylamin* ist eine ölige Flüssigkeit, siedet bei 255—260° (20 Mmtr.) und besitzt übrigens die Eigenschaften des vorigen. Das *Amyldikresylamin* ist eine klebrige, bei 290—300° (20 Mmtr.) siedende Substanz und ebenfalls dem vorigen ähnlich. Alle drei geben mit Oxalsäure eine grünliche Verbindung, welche rasch braun wird. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 120.)

**Ad. Baeyer** u. **C. Jaeger**, Ueber die *Amide des Diazobenzols* (vgl. C.-Bl. 1875. 195). Die Verbindung des Diazobenzols mit basischen Amiden scheint eine ganz allgemeine Reaction zu sein. Die Vff. haben sogar mit Piperidin einen den Diazobenzolamiden vollständig analogen Körper erhalten. Giesst man wässrige Lösungen von reinem Piperidin und salpetersaurem Diazobenzol zusammen, so erhält man Diazobenzolpiperidin, $C_6H_5-N=N-N=C_6H_{10}$, in öligen Tropfen ausgeschieden, welche nach der Destillation mit Wasserdämpfen zu einer krystallinischen Masse erstarren. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther, Benzol oder Aether erhält man die Krystalle zum Theil ganz frei von sonst anhaftenden, dunkelroth gefärbten Zersetzungsproducten. Diese Krystalle sind trotz ihrer Grösse nicht messbar, weil zu schlecht ausgebildet. Sie besitzen schwach gelbe Farbe und einen eigenthümlichen Geruch, welcher an frisch gebackenes Brot erinnert. Schmelp. 41°. Die sonstigen Eigenschaften und Reactionen dieses Körpers sind dieselben wie die der anderen Diazobenzolamide. Ganz abweichend ist nur sein Verhalten gegen Pikrinsäure. Bringt man diese beiden Körper in ätherischer Lösung zusammen, so entsteht derselbe Niederschlag von gelben goldglänzenden Krystallen, wie bei den Dimethyl- und Aethylverbindungen, aber die Analyse ergiebt Zahlen, welche nicht auf pikrinsaures Diazobenzol, sondern ziemlich genau auf pikrinsaures Diazobenzol stimmen: $C_6H_5-N=N-O-C_6H_2(NO_2)_3$. Die Vff. versuchten deshalb, dieses Salz direct darzustellen durch Zusammenbringen der wässrigen Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und pikrinsaurem Natrium und erhielten einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher in allen Eigenschaften mit dem obigen vollständig übereinstimmt. Beide sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol. Wenn man sie in kleinen Mengen langsam erhitzt, zersetzen sie sich bei 95—100°, beim raschen Erhitzen in etwas grösseren Quantitäten verpuffen sie. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich unter Entwicklung von Phenolgeruch, mit siedendem Alkohol ohne Phenolgeruch. Es lässt sich also merkwürdiger Weise ein pikrinsaures Diazobenzolpiperidin wenigstens auf diese Art nicht darstellen, man erhält einen Niederschlag von pikrinsaurem Diazobenzol, und pikrinsaures Piperidin bleibt in der ätherischen Lösung. (Ber. Chem. Ges. **8**. 893.)

**H. Hlasiwetz** u. **J. Habermann**, Ueber das *Gentisin*. Die Vff. sprechen jetzt die Identität der früher Gentisinsäure genannten Verbindung mit der Oxysalicylsäure bestimmt aus (vgl. C.-Bl. 1875. 502). Dass die Pyrogentisinsäure mit dem Hydrochinon identisch ist, wurde schon früher (a. a. O.) angegeben. Für das Gentisin wird die Constitutionsformel



entwickelt. (Wien. Anz. 1875. 145.)

**A. Oppenheim** u. **S. Pfaff**, Der *Schmelzpunkt der Anissäure*. Derselbe liegt bei 184,2° (corr.). (Ber. Chem. Ges. **8**. 890.)

**W. Klobukowski** u. **E. Nölting**, Zur Kenntniss der *Rufigallussäure*. Die Vff. fanden in Uebereinstimmung mit Jaffé, dass die Rufigallussäure bei der Zersetzung Anthracen giebt, und demnach scheint die von Jaffé aufgestellte Formel: $C_6H(OH)_3<^{CO}_{CO}>C_6H(OH)_5$ wahrscheinlich. Dies würde bei der Behandlung mit Acetanhydrid ein Acetylderivat mit 6 Acetylenen geben müssen, während Schiff, welcher für die Rufigallussäure die Formel $O<^{C_6H_2(OH)_2CO}_{C_6H_2(OH)_2CO}>O$ aufstellt, ein Derivat mit nur 4 Acetylenen erhielt. Die Vff. versuchten ebenfalls die Einwirkung von Acetanhydrid und erhielten Derivate, die sich von dem Schiff'schen durch ihre Schwerlöslichkeit in kochendem Eisessig unterschieden und uns Chloroform in schön gelben Nadeln krystallisirten. Die Analysen deuteten auf 6 Acetyle, jedoch gelang es den Vff. bis jetzt nicht, die Verbindung vollständig rein zu erhalten. Daher ist die Jaffé'sche Formel allerdings noch nicht bewiesen, doch wird sie durch weitere Betrachtungen, die die Vff. anstellen, wahrscheinlich. (Ber. Chem. Ges. **8**. 931.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**F. A. Flückiger**, Notiz über die *Löslichkeit des Bittermandelöles* in Wasser. In den meisten chemischen Lehrbüchern und Nachschlagewerken wird angegeben, dass 30 Thle. Wasser 1 Thl. Bittermandelöl aufzulösen vermöchten. Vf. findet dies weder für gewöhn-

liches blausäurehaltiges noch für blausäurefreies Oel bestätigt, noch auch für solches, welches aus einer krystallisirten Disulphitverbindung $2(C_7H_6O,NaHSO_3) + OH_2$ mittels kohlensauren Natrons im Kohlensäurestrome abgeschieden wurde, um etwa vorhandene Benzoësäure zu beseitigen. Erst bei dem 250-fachen Gewicht Wasser beginnen die schweren Oeltropfen zu verschwinden, d. h. sie vertheilen sich sehr fein in dem Wasser und verleihen ihm ein trübes Aussehen. Bei 300 Thln. Wasser wird das Gemisch merklich klarer, aber selbst bei weit mehr Wasser nicht völlig klar. Es ist nicht wohl möglich, das Verschwinden der Trübung scharf zu beobachten, weil es nur sehr allmälig eintritt. In der Praxis wird überdies die Löslichkeit noch ferner beeinflusst durch die Bildung von Benzoësäure und von Hydrobenzamid, welche beide in kaltem Wasser noch weniger löslich sind. In der Wärme scheint das Bittermandelöl von Wasser nicht erheblich mehr aufgelöst zu werden; eine trübe Lösung, welche $^1/_{300}$ enthält, klärt sich wenigstens im Wasserbade nicht. Diese Erfahrungen lassen vermuthen, dass jener Angabe, es löse sich 1 Thl. Bittermandelöl in 30 Wasser, ursprünglich ein Druckfehler zu Grunde gelegen haben mag; vielleicht hatte die betreffende Zahl 300 gelautet, was jedenfalls der Wahrheit näher liegt. (Arch. Pharm [3] **7**. 103.)

**Lateur** u. **P. Cazeneuve**, Ueber den *Gerbstoff des Mahagoniholzes*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 118; C.-Bl. 1875. 519.)

**D. Scolosuboff**, Ueber die *Localisation des Arsens in den verschiedenen Geweben* vergifteter Thiere. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 124.)

**Jul. Lehmann**, Ueber die zur *Ernährung der Pflanzen* geeignetste Form des *Stickstoffs*. (Pol. J. **217**. 230.)

**Ed. Schaer**, Ueber die *Veränderung der Eigenschaften der Fermente durch Salicylsäure* und einige andere antiseptische Mittel. (J. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 123.)

**J. Leyder** u. **J. Pyro**, Das *Fleisch des Ochsen* und das *Fleisch des Pferdes*. Untersuchungen über ihre Zusammensetzung, ihren Nahrungswerth und ihren Handelspreis. (Journ. de Méd. de Bruxelles; Arch. Pharm. [3] **7**. 150.)

## 8. Technische Chemie.

**C. H. Viedt**, Ueber *Stiefelwichsen*, *Stiefellacke* und *Stiefelsalben*. (Ind.-Bl. **12**. 293.)

**C. Künzel**, Ueber *Broncelegirungen* und ihre Verwendung für Geschützrohre und technische Zwecke. Aus dem reichen Inhalt dieser umfangreichen Monographie deuten wir Folgendes an: Definition von Bronze und der für die verschiedenen Broncelegirungen gebräuchlichen Namen; Schmelzpunkt; Ausdehnung durch die Wärme; Schwinden beim Festwerden; Wärmeleitungsfähigkeit. Saigerung oder Trennung der Bronce beim Festwerden in zinnärmere und zinnreichere Legirungen; Einfluss der Saigerung auf die Widerstandsfähigkeit der Gussstücke; Verhinderung der Saigerung; Ursachen, warum sich gewisse Metallgemische beim Festwerden in zwei oder mehrere Legirungen trennen. Allgemeines Verhalten der Metalle beim Schmelzen: Absorption von Gasen und Wirkungen dieser Absorption bei Broncelegirungen. Spec. Gewicht der Bronzelegirungen. Molecularconstitution der Bronze. Phosphorbronze: Allgemeine Vortheile eines Phosphorzusatzes zur Bronze (Phosphorkupfer, Phosphorzinn). — Verhalten und Eigenschaften mechanisch bearbeiteter Broncelegirungen. — Verwendungen der Bronzelegirungen für Geschützrohre sowie für andere technische Zwecke. (Dresden 1875. Meinhold & Söhne.)

**F. Tieftrunk**, Ueber *gasdichten Stoff*. Der Ingenieur Schülke in Firma S. Elster in Berlin verfertigt Gewebe, welches für Leuchtgas undurchlässig ist, indem er Gewebe verschiedenster Qualität imprägnirt und in ihren Zwischenräumen ein Material niederschlägt, das bei grosser Elasticität die nothwendige Festigkeit besitzt und durch die lösenden Bestandtheile des Leuchtgases weder klebrig wird, noch die Dichtigkeit sowie Elasticität verliert. Dasselbe kann mannigfache Anwendung in der Gastechnik finden. Vf. beschreibt u. A. eine Lampe, die mit einem aus diesem Gewebe verfertigten Druckregulator versehen ist. (Ber. Chem. Ges. **8**. 918.)

# Ueber die Constitution der Benzolderivate,

von

Dr. E. Nölting.

(Schluss.)

Während die Lagerungsverhältnisse der Benzolderivate mit 6 Atomen Kohlenstoff, wenn nur diese berücksichtigt werden, vollkommen aufgeklärt erschienen, boten sich Widersprüche bei den Uebergängen desselben zu den Carbonsäuren und den Dioxybenzolen.

Aus dem 1,4 Para-Chlorphenol erhielten Petersen und Bähr-Prädari* regelrecht Hydrochinon, während Faust Resorcin fand; von Richter** hatte Parabromnitrobenzol, Schmelzp. 125°, in Metabrombenzoësäure und Metabromnitrobenzol in Ortho- und Parabrombenzoësäure übergeführt und auch bei den Bromnitrotoluolen ähnliche, mit den anderen Thatsachen nicht stimmende Resultate erhalten; Irelan*** hatte aus Brombenzolsulphosäure und Garrick† aus Benzoldisulphosäure durch Destillation mit Cyankalium Terephtalsäure erhalten, während diese beiden Säuren beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin lieferten. Da nun einerseits Terephtalsäure, andererseits Hydrochinon†† sicher 1,4 Verbindungen sind, so musste bei einem dieser beiden Uebergänge eine moleculare Umlagerung eingetreten sein, oder aber die angewandten Substanzen waren Gemische, deren einer Bestandtheil Resorcin, deren anderer Terephtalsäure liefern würde. Im ersteren Falle verläuft natürlich wenigstens eine der beiden Reactionen anormal und ist in Folge dessen zu Stellungsbestimmungen nicht anwendbar.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. V. Meyer unternahm ich eine eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse und gelangte dabei zu dem Resultate, dass man bei der Cyankaliumdestillation zwar meistens sehr geringe Ausbeuten erzielt, die Reaction aber glatt zu verlaufen scheint. Was die Kalischmelze anbetrifft, so sind bei derselben in neuerer Zeit so vielfach Umlagerungen nachgewiesen worden, dass man dieselbe wohl als zu Stellungsbestimmungen ganz unbrauchbar bezeichnen muss. In der That erhielten Limpricht und Berndsen aus drei verschiedenen Brombenzolsulphosäuren, Fittig und Meyer aus drei verschiedenen Bromphenolen, Barth u. Senhofer, sowie ich aus zwei verschiedenen Benzoldisulphosäuren immer Resorcin; Ost endlich erhielt aus Chlorsalylsäure 1,3 Oxybenzoësäure und aus Salicylsäure Paraoxybenzoësäure.

Was die Cyankaliumdestillation anbetrifft, so lieferten mir drei als einheitlich erkannte Säuren Chlorbenzolsulphosäure, Brombenzolsulphosäure (übereinstimmend mit Irelan, Barth und Senhofer) und Parabenzoldisulphosäure, Amid, Sp. 210° (übereinstimmend mit Garrick u. Fittig), reine Terephtalsäure; während ich aus der aus Brombenzoldisulphosäure durch Entbromung erhaltenen einheitlichen Metabenzoldisulphosäure, Amid, Schmelzp. 227°, nur Isophtalsäure erhielt. Die Zugehörigkeit der Chlor- und Brombenzolsulphosäure (aus Chlor u. Brombenzol mit Schwefelsäure) zur Parareihe wies ich andererseits nach, indem ich zeigte, dass beide sich aus der Sulphanilsäure erhalten lassen und die Chlorbenzolsulphosäure

---

* Annalen 157. 121.

** Dass bei Richter's Reaction Umlagerungen Statt finden, ist unzweifelhaft. Bilden sich doch aus Bromnitrobenzol, Schmelzp. 56, 2 isomere Brombenzoësäuren, und erhielten Paterno und Oglialoro aus 1,3 Nitrobenzoësäure mit KCN Terephtalsäure.

*** Ztschr. für Chemie 5. 164. (1869).

† Ibid. 5. 449.

†† 1,4 Phenylendiamin und 1,4 Amidophenol liefern bei der Oxydation Chinon, 1,4 Diazoanisol geht beim Behandeln mit Wasser in Hydrochinon über.

mit Fünffach-Chlorphosphor in Paradichlorbenzol überführte. Ob die Cyankaliumdestillation immer normal verläuft, ist natürlich noch nicht festgestellt, denn die Zahl der untersuchten Fälle ist zu gering; ich beabsichtige jedoch weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen. — Jedenfalls sind aber die oben beregten Widersprüche jetzt schon beseitigt und kann man mit ziemlicher Sicherheit auf die Stellung aller Diderivate des Benzols schliessen.

## Uebersicht der zweifach substituirten Benzole.

Die Ansichten über die Constitution der Benzolderivate haben sich, wie erwähnt, seit 4 oder 5 Jahren so oft geändert, dass es wohl gerechtfertigt erscheint, wieder eine übersichtliche Zusammenstellung der Diderivate zu machen, da die bis jetzt vorhandenen entweder dem heutigen Stande der Frage nicht mehr ganz entsprechen oder sich nur auf einzelne Reihen von Derivaten beschränken. Die Verbindungen sind in folgender Reihenfolge behandelt: COOH, $CH_3$, $SO_3H$, OH, $NO_2$, $NH_2$, Cl, Br, J, also Benzoësäure-, Toluol-, Benzolsulphosäure-, Phenol-, Nitro-, Anilin- und Halogen-Derivate.

Wo eine Motivirung des Platzes, welcher der einen oder anderen Verbindung angewiesen ist, nöthig erscheint, wird sie bei der Verbindung selbst kurz angedeutet werden, oder am Ende ausführlicher erfolgen.

Den weniger bekannten Derivaten ist irgend eine charakteristische Eigenschaft, Name des Entdeckers oder dergleichen beigefügt.

| 1,2 Ortho-Reihe | 1,3 Meta-Reihe | 1,4 Para-Reihe |
|---|---|---|
| *Phtalsäure*, Schmelzp. 175° | *Isophtalsäure*, Schmelzp. über 300° | *Terephtalsäure* sublimirt ohne zu schmelzen |
| *Ortho-Toluylsäure*, Schmelzp. 102° | *Meta-Toluylsäure*, Schmelzp. 109—110° | *Para-Toluylsäure*, Schmelzp. 176° |
| | *Meta-Sulphobenzoësäure* (Barth), (liefert Isophtalsäure, Meyer) | *Para-Sulphobenzoësäure* (liefert Terephtalsäure, Remsen) |
| *Salicylsäure*, Schmelzp. 156° | *Oxybenzoësäure*, Schmelzp. 200° | *Para-Oxybenzoësäure* (folglich auch Anissäure), Schmelzp. 210° |
| *Ortho-Nitrobenzoësäure*, Schmelzp. 141° | *Meta-Nitrobenzoësäure*, Schmelzp. 144° | *Para-Nitrobenzoësäure*, Schmelzp. 246° |
| *Anthranilsäure*, Schmelzp. 144—145° | *Amidobenzoësäure*, Schmelzp. 172—174° | *Amidodracylsäure*, Schmelzp. 186—187° |
| *Chlorsalylsäure*, Schmelzp. 137° | *Chlorbenzoësäure* (aus Benzoësäure), Schmelzp. 152,5° | *Chlordracylsäure*, aus Parachlortoluol Schmelzp. 236—237° |
| *Bromsalylsäure*, Schm.-P. 147-148° (Zincke) | *Brombenzoësäure*, Schmelzp. 153° | *Para-Brombenzoësäure*, Schmelzp. 250° |
| *Ortho-Jodbenzoësäure*, Schmelzp. 156—157° | *Jodbenzoësäure*, Schmelzp. 172,5° (Körner), 187° (Hübner) | *Joddracylsäure*, Schmelzp. über 250°, sublimirt schon bei 230° |
| *Ortho-Xylol*, Siedep. 140°, aus Paraxylylsäure (Fittig und Bieber) verbrennt bei der Oxydation | *Meta-Xylol*, Siedepunkt 139—140°, aus Mesitylen, Steinkohlentheer; liefert Isophtalsäure. | *Para-Xylol*, Siedepunkt 136° Schmelzp. 15° liefert Terephtalsäure. |
| *Ortho-Toluolsulphosäure*, direct aus Toluol neben 1,4, liefert Salicylsäure | *Meta-Toluolsulphosäure*, aus Metabromtoluolsulphosäure (Hübner Annalen 169 pg. 1) | *Para-Toluolsulphosäure*, direct aus Toluol, liefert Paroxybenzoësäure |

| 1,2 Ortho-Reihe | 1,3 Meta-Reihe | 1,4 Para-Reihe |
|---|---|---|
| *Ortho-Cressol* aus Ortho-Toluidin, Schmelzp. 31—31,5° Siedepunkt 185—186° | *Meta-Cressol* aus Thymol; liefert Oxybenzoësäure, Schmelzp. 200° | *Para-Cressol*, aus Steinkohlentheer, Toluidin etc.; liefert Paroxybenzoësäure, Schmelz. 35,5° Siedep. 200° |
| *Ortho-Nitrotoluol*, flüssig, direct aus Toluol neben 1,4, Siedepunkt 223° | *Meta-Nitrotoluol*, Beilstein und Kuhlberg; liefert 1,3 Nitrobenzoësäure, Schmelzp. 16° Siedep. 227° | *Para-Nitrotoluol*, liefert Nitrodracylsäure, Schmelzp. 54° Siedep. 237° |
| *Ortho-Toluidin*, Rosenstiehl's Pseudo-Toluidin, Siedepunkt 198° | *Meta-Toluidin* Beilstein und Kuhlberg aus Nitracettoluid, Siedepunkt 197° | *Para-Toluidin*, Schmelzp. 45° Siedep. 202° |
| *Ortho-Chlortoluol* aus Ortho-Toluidin, direct aus Toluol, Siedepunkt 156° | *Meta-Chlortoluol* Wroblewsky, liefert Chlorbenzoësäure | *Para-Chlortoluol*, aus Toluol, 1,4 Toluidin; liefert Parachlorbenzoësäure Schmelzp. 6,5° Siedep. 160° |
| *Ortho-Bromtoluol*, Siedepunkt 181° | *Meta-Bromtoluol* Wroblewsky; liefert Brombenzoësäure. Siedep. 182° | *Para-Bromtoluol*, liefert Parabrombenzoësäure Schmelzp. 28,5° Siedep. 185° |
| *Ortho-Jodtoluol*, Siedepunkt 205—205,5° | *Meta Jodtoluol*, Siedepunkt 204° | *Para-Jodtoluol*, Schmelzp. 35° Siedep. 211,5° |
| | *Meta-Benzoldisulphosäure* (liefert Isophtalsäure) | *Para-Benzoldisulphosäure* (liefert Terephtalsäure) |
| *Sog. Phenolmetasulphosäure* *Ortho-Nitrobenzolsulphosäure*, γ-Säure v. Limpricht *Ortho-Amidobenzolsulphosäure* (γ von Limpricht) | *Meta-Nitrobenzolsulphosäure*, α-Säure v. Limpricht *Meta-Amidobenzolsulphosäure* (α von Limpricht) | *Sog. Phenolparasulphosäure* *Para-Nitrobenzolsulphosäure* β-Säure v. Limpricht *Sulphanilsäure* (β von Limpricht) |
| | | *Para-Chlorbenzolsulphosäure* (aus $C_6H_5Cl$ u. $H_2SO_4$) |
| *Ortho-Brombenzolsulphosäure* (γ Limpricht) | *Meta-Brombenzolsulphosäure* (α Limpricht) | *Para-Brombenzolsulphosäure* (aus $C_6H_5Br$., Sulphanilsäure) |
| | *Jodbenzolsulphosäure* aus α-Amidobenzolsulphosäure (Körner) | *Jodbenzolsulphosäure* aus $C_6H_5J$ u. $H_2SO_4$ (Körner und Paterno) |
| *Brenzkatechin*, Schmelzp. 102° | *Resorcin*, Schmelzp. 110° | *Hydrochinon*, Schmelzp. 169° |
| *Ortho-Nitrophenol*, Schmelzp. 45° | *Meta-Nitrophenol*, Schmelzp. 95—96° | *Para-Nitrophenol*, Schmelzp. 114° |
| *Ortho-Amidophenol*, Schmelzp. 170° | | *Para-Amidophenol*, Schmelzp. 170° |
| *Ortho-Chlorphenol*, flüssig, Siedep. 175—177° | *Meta-Chlorphenol*, flüssig, Siedepunkt 214° | *Para-Chlorphenol*, Schmelzp. 38° Siedep. 218° |
| *Ortho-Bromphenol*, flüssig, Siedep. 194—195° | *Meta-Bromphenol*, Schmelzp. 32—33° | *Para-Bromphenol*, Schmelzp. 64° |
| *Ortho-Jodphenol*, Schmelzp. 43° | *Meta-Jodphenol* (Körner) aus Dinitrobenzol | *Para-Jodphenol*, Schmelzp. 91° |

| 1,2 Ortho-Reihe | 1,3 Meta-Reihe | 1,4 Para-Reihe |
|---|---|---|
| *Ortho-Nitranilin*, Schmelzp. 70° | *Meta-Nitranilin*, Schmelzp. 109° | *Para-Nitranilin*, Schmelzp. 146° |
| *Ortho-Phenylendiamin*, Schmelzp. 99° | *Meta-Phenylendiamin*, Schmelzp. 63° | *Para-Phenylendiamin*, Schmelzp. 140° |
| *Ortho-Choranilin* Beilstein und Kurbatow, Siedepunkt 207° | *Meta-Chloranilin*, Siedepunkt 230° | *Para-Chloranilin*, Schmelzp. 70° Siedep. 230° |
| *Ortho-Bromanilin*, Schmelzp. 31° | *Meta-Bromanilin*, Schmelzp. 18° | *Para-Bromanilin*, Schmelzp. 64° |
| *Ortho-Jodanilin* (konnte von Körner nicht erhalten werden) | *Meta-Jodanilin*, Schmelzp. 25° | *Para-Jodanilin*, Schmelzp. 60° (?) |
| *Ortho-Dinitrobenzol*, Schmelzp. 118° | *Meta-Dinitrobenzol*, Schmelzp. 89° | *Para-Dinitrobenzol*, Schmelzp. 172° |
| *Ortho-Chlornitrobenzol*, flüssig | *Meta-Chlornitrobenzol*, Schmelzp. 46° | *Para-Chlornitrobenzol*, Schmelzp. 83° |
| *Ortho-Bromnitrobenzol*, Schmelzp. 41° | *Meta-Bromnitrobenzol*, Schmelzp. 56° | *Para-Bromnitrobenzol*, Schmelzp. 126° |
| *Ortho-Jodnitrobenzol*, Schmelzp. 49° | *Meta-Jodnitrobenzol*, Schmelzp. 36° | *Para-Jodnitrobenzol*, Schmelzp. 171° |
| *Ortho-Dichlorbenzol*, Siedepunkt 179° | *Meta-Dichlorbenzol*, Siedepunkt 172° | *Para-Dichlorbenzol*, Schmelzp. 53° Siedep. 173° |
| | | *Para-Chlorbrombenzol*, Schmelzp. 67° |
| *Ortho-Chlorjodbenzol*, Siedepunkt 223° | | *Para-Chlorjodbenzol*, Schmelzp. 56° Siedep. 227° |
| *Ortho-Dibrombenzol*, Siedepunkt 223° | *Meta-Dibrombenzol*, Siedepunkt 219° | *Para-Dibrombenzol*, Schmelzp. 89° Siedep. 218° |
| *Ortho-Bromjodbenzol*, Siedepunkt 257° | *Meta-Bromjodbenzol*, Siedepunkt 252° | *Para-Bromjodbenzol*, Schmelzp. 92° |
| *Ortho-Dijodbenzol* (fest) (Körner) | *Meta-Dijodbenzol*, Schmelzp. 40,5° | *Para-Dijodbenzol*, Schmelzp. 129° |

Bei den meisten der erwähnten Derivate bedarf es keiner weiteren Erläuterung, um ihren Platz in der Tabelle zu rechtfertigen.

In Betreff der Dihydroxylbenzole könnten vielleicht Zweifel entstehen, ob ihre Einreihung gerechtfertigt sei, da die meisten Uebergänge zu denselben auf dem Wege der Kalischmelze erhalten worden, und gerade hier Umlagerungen nachgewiesen sind.

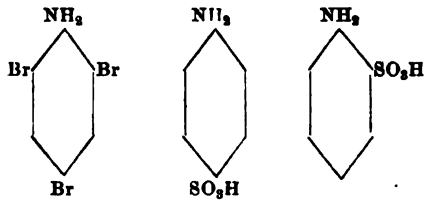
Brenzkatechin ist 1,2, weil es durch $CO_2$-Abspaltung aus der Protokatechusäure gebildet wird. Letztere aus 1,3 und 1,4 Oxybenzoësäure durch Einführung einer weiteren OH-Gruppe entstehend, kann nur 1,3,4 sein. — Weiter entsteht Guajacol aus dem Amidoanisol, das dem flüchtigen Nitrophenol entspricht (Körner).

Hydrochinon ist 1,4, weil es aus dem 1,4 Amidoanisol entsteht; ferner weil 1,4 Amidophenol und 1,4 Phenylendiamin bei der Oxydation Chinon liefern.

Für das Resorcin liegen keine directen Beweise vor; da es aber weder 1,2 noch 1,4 sein kann, bleibt ihm nur die 1,3 Stellung.

Die Gründe, welche mich bestimmen, den Sulphosäuren eine von den Ansichten anderer Forscher abweichende Stellung im Systeme zu geben, sind folgende.

Zwei der drei bekannten Amidobenzolsulphosäuren, die Sulphanilsäure und die γ-Säure von LIMPRICHT u. BERNDSEN, gehen beim Behandeln mit Brom in Tribromanilin über. Da dem Tribromanilin nun nach KÖRNER's Untersuchungen die symmetrische Constitution 1,2,4,6 zukommt, muss die eine dieser beiden Säuren $NH_2$ u. $SO_3H$ in der 1,2, die andere dieser Gruppen in der 1,4 Stellung haben, denn es ist nicht wohl denkbar, dass bei einem so einfach und glatt verlaufenden Processe moleculare Umlagerung eintritt, dass die $SO_3H$-Gruppe




zuerst eliminirt, durch H ersetzt, und nachher durch weitere Einwirkung des Broms ein anderes H substituirt wird.

Die Sulphanilsäure geht aber in Chlorbenzolsulphosäure und diese in Paradichlorbenzol über; es kommt ihr demnach die Para-Stellung zu. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung von MEYER und ADOR, und SCHRADER, dass Sulphanilsäure mit Oxydationsmitteln Chinon liefert.

Für die dritte Amidobenzolsulphosäure bleibt nur die 1,3 Stellung übrig. Direct wahrscheinlich wird dies auch dadurch gemacht, dass dieselbe mit Brom Tribromamidobenzolsulphosäure liefert, während die beiden anderen bei mässiger Bromeinwirkung in Dibromamidobenzolsulphosäuren übergehen. Analog verhalten sich die nitrirten und bromirten Aniline: 1,2 und 1,4 Nitranilin und Bromanilin werden durch Brom in Dibromnitranilin, resp. Tribromanilin übergeführt, während aus 1,3 Nitranilin u. Bromanilin Tribromnitranilin, resp. Tetrabromanilin entstehen. Ueberhaupt verhält sich ein bei 3 substituirtes Anilin Agentien gegenüber gerade so wie ein gar nicht substituirtes; in KÖRNER's Arbeit finden sich eine grosse Anzahl weitere Belege für diese Ansicht.

Selbstverständlich gehören die aus den Amidosäuren durch Diazotirung etc. erhaltenen Säuren in dieselbe Reihe wie die Muttersubstanz.

Was die Phenolsulphosäuren anbetrifft, so macht die leichte Ueberführbarkeit in Brenzkatechin für die sogen. Meta-Säure die 1,2 Stellung immerhin wahrscheinlich; die sogen. Para-Säure, die Parachlorphenol, Paradichlorbenzol und Chinon liefert, dürfte zweifellos der 1,4 Reihe zuzustellen sein. Die Benzoldisulphosäure wäre nach BARTH und SENHOFER eine Meta- (1,3) Verbindung, die sich bei höherer Temperatur in 1,4 Verbindung umlagert.

## Substitutionsgesetzmässigkeiten bei den Benzolderivaten.

Interessant ist der Einfluss, den ein im Benzolkerne vorhandenes Atom oder Atomgruppe auf die Stellung ausübt, die eine neu eintretende Gruppe einnimmt.

a. Befindet sich in 1 eine neutrale, basische oder ganz schwach saure Gruppe, $CH_3$, Cl, Br, J, $NH_2$, OH, so bilden sich bei Einwirkung von Cl, Br, J, $HNO_3$ und $H_2SO_4$ als Hauptproduct 1,4 Derivate, neben wechselnden Mengen des 1,2 Derivates. (Unter gewissen, nicht näher studirten Umständen entstehen bei $CH_3$ mit $NO_2$ und OH mit Br vielleicht auch kleine Mengen der 1,3 Verbindungen (KÖRNER).

b. Befindet sich in 1 dagegen eine saure Gruppe $NO_2$, COOH, $SO_3H$, so ent-

stehen durch Einwirkung der gleichen Agentien hauptsächlich 1,3 Derivate neben kleinen Mengen der 1,2 und 1,4 Verbindungen.

Die Gruppen CO.H, CO—$CH_3$, $SO_2$—$C_6H_5$ verhalten sich in so weit sie untersucht sind, wie das saure COOH; CH=CH—COOH und $CH_2$—COOH dagegen wie das neutrale $CH_3$; CN scheint zwischen den beiden zu stehen. Die in dieser Richtung bis jetzt gewonnenen Thatsachen sind in folgender Uebersicht zusammengefasst.

| Seitenkette | Es entsteht durch Eintritt von | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Cl | Br | J | $NO_2$ | $SO_3H$ |
| $CH_3$ | 1,4<br>1,2 | 1,4<br>1,2 | — | 1,4<br>1,2; 1,3 ? | 1,4<br>1,2 |
| Cl | 1,4<br>1,2 | 1,4<br>1,2 | 1,4 | 1,4<br>1,2 | 1,4 |
| Br | wird eliminirt | 1,4<br>1,2 | — | 1,4<br>1,2 | 1,4 |
| J | wird eliminirt | wird eliminirt | — | 1,4<br>1,2 | 1,4(?) |
| $NH_2$ | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4<br>1,2 | 1,4 |
| OH | 1,4<br>1,2 | 1,4<br>1,2; 1,3? | 1,4<br>1,2; 1,3? | 1,4<br>1,2 | 1,4<br>1,2 |
| COOH | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3<br>1,2; 1,4 | 1,3<br>1,4 |
| $NO_2$ | 1,3 | — | wird eliminirt | 1,3<br>1,2; 1,4 | 1,3<br>1,2; 1,4 |
| $SO_3H$ | — | 1,3 | — | 1,3<br>1,2; 1,4 | 1,3<br>1,4 |
| CH=CH.COOH | — | — | — | 1,4<br>1,2 | — |
| $CH_2$—COOH | 1,4 | 1,4 | — | 1,4<br>1,2 | — |
| CO—$CH_3$ | — | — | — | 1,4<br>1,2 | — |
| CO.H | — | — | — | 1,3 | — |
| CN | — | 1,4 | — | 1,3 | — |
| $C_6H_5$ | — | 1,4 | — | 1,4<br>1,2 | — |
| $SO_2$—$C_6H_5$ | — | — | — | 1,3* | — |

Die weitere Substitution geht in den sub a. besprochenen Fällen so vor sich, dass bei 1,4 Verbindungen zunächst die Stelle 2, dann bei weiterer Einwirkung noch 6 besetzt wird; bei 1,2 Verbindungen bilden sich zunächst nebeneinander 1,2,4 und 1,2,6 Derivate, letztere nicht immer und nur in geringer Menge, bei weiterer Einwirkung wird dann im ersten Falle 6, im zweiten 4 besetzt. Bei 1,3 Derivaten dieser Kategorie (welche sich nur auf indirectem Wege durch Elimination der Gruppe

*Nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von H. Schmidt und mir.

1 aus 1,2,4 oder 1,2,6 Verbindungen erhalten lassen) geht die Substitution im Allgemeinen so vor sich, wie wenn 3 gar nicht besetzt wäre. (Vergleiche Körner's Abhandlung.)

Bei den sub b. behandelten Fällen dürfte das vorhandene Material noch nicht ausreichen, um das Gesetz der Substitution zu erkennen. 1,3 Nitrobenzoësäure geht in 1,3,5 Dinitrobenzoësäure über; das Carboxyl weist hier der $NO_2$-Gruppe die 3 Stellung an; 1,3 Brombenzoësäure dagegen liefert nach Hübner u. Petermann 1,3,6 u. 1,3,2 Bromnitrobenzoësäure; 1,3 Chlorbenzoësäure nitrirt giebt 1,3,6 Chlornitrobenzoësäure (Hübner), das Br und das Cl üben in diesem Falle den „orientirenden Einfluss" (mit Körner zu sprechen) aus; endlich $SO_3H$ in 1,3 Oxybenzoësäure eingeführt, scheint in 4 zu gehen, denn man erhält daraus 1,3,4 Dioxybenzoësäure, Protokatechusäure (Barth) (die Möglichkeit einer Umlagerung bei der KOH-Schmelze ist hier freilich nicht ausgeschlossen). Ist in diesen Verbindungen der Ort 2 oder 4 besetzt, Reihe der Salicyl- und Paroxybenzoësäure, gewöhnliche Brombenzolsulphosäure, so geht die substituirende Gruppe in 3 oder 5, gerade wie wenn 2 oder 4 nicht besetzt wären. Salicylsäure nitrirt giebt 1,2,5 neben 1,2,3 Nitrooxybenzoësäure (Schmidt), bromirt 1,2,5 Bromoxybenzoësäure (Hübner, COOH in 1, OH in 2 angenommen), Anissäure nitrirt 1,4,3 Nitranissäure (Salkowski); Parachlorbenzoësäure nitrirt 1,4,3 Chlornitrobenzoësäure (Hübner und Heinzerling), 1,4 Brombenzolsulphosäure nitrirt 1,4,3 Bromnitrobenzolsulphosäure (Goslich) etc.

Es wäre ein Leichtes, die Zahl der Beispiele zu verzehnfachen; das Gesagte genügt aber schon, um zu zeigen, dass auf diesem Felde noch viel zu arbeiten ist. Hübner's ausgedehnte Untersuchungen der Benzoësäurederivate, denen die vorliegenden Daten meist entnommen sind, werden hoffentlich dieses Gebiet in gleicher Weise beleuchten, wie Körner's Riesenarbeit die Substitutionsgesetzmässigkeiten der Anilin-, Phenol- und Halogenderivate des Benzols klar gelegt hat.

Erst wenn eine genügende Summe thatsächlichen Materiales vorliegen wird, kann es möglich sein, allgemeine Gesichtspunkte zu finden, unter welche sich die zahlreichen, scheinbar unzusammenhängenden Thatsachen zusammenfassen lassen, und Gesetze aufzustellen, welche das Bekannte erklären und Neues voraus zu sehen erlauben. Erst dann wird die Chemie aus einer rein inductiven eine mehr oder weniger deductive, der mathematischen Behandlung zugängliche Wissenschaft, eine Mechanik der Atome werden. (Inauguraldissertation; Auszug vom Vf.)

---

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber Aurin und Corallin**, von Osc. Hausamann. Vf. hat eine vergleichende Untersuchung der beiden aus Rosolsäure dargestellten Farbstoffe ausgeführt und giebt darüber folgende Mittheilung, welche die Unterscheidung der genannten Farbstoffe erleichtern soll.

Werden 2 Thle. trockne Oxalsäure mit 3 Thln. Phenol und 2 Thln. Schwefelsäure auf 140—150° erhitzt, so bräunt sich die Masse allmälig unter Aufblähen; nach einiger Zeit hört die Gasentwicklung auf (herrührend von der Zersetzung der Oxalsäure zu Kohlensäure und Kohlenoxydgas); die Einwirkung ist beendigt und man giesst die Reactionsmasse in warmes Wasser und erhitzt bis zum Kochen. Die harzartig aussehende braune Masse wird nun so lange mit heissem Wasser gewaschen, als dieses trübe abläuft; das Product braucht dann blos noch getrocknet zu werden und die Rosolsäure ist fertig. Sie trägt auch die Namen Aurin, Corallin, gelbes Corallin: der Einfachheit wegen soll sie hier Aurin genannt werden. Das *Aurin* hat nun folgende Eigenschaften: Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, mit deutlich gelblicher Farbe, die auf Säurezusatz in's rein Gelbe übergeht, ebenso in Essigsäure. In Alkalien und alkalinischen Carbonaten löst es sich mit tief rothbrauner Farbe. Wasser präcipitirt es aus alkoholischer Lösung als schöne gelbe Flocken. Aus Alkohol krystallisirt besitzen die erhaltenen kleinen Krystalle den metallisch grünen Reflex, ähnlich wie beim Fuchsin, nur bedeutend schwächer. In Alkalien oder deren Carbonaten gelöstes Aurin fällt auf Säurezusatz schmutzig gelb-orange aus.

Wird das Aurin mit der dreifachen Menge concentrirtem Ammoniak unter Druck auf 150° erhitzt, während mehrerer Stunden, so bildet sich ein schöner hochrother Farbstoff, der mittels Salzsäure aus der in Wasser gelösten Reactionsmasse ausgefällt wird. Er trägt den Namen Corallin, Aurin, rothes Corallin, Paeonin, hier als *Corallin* bezeichnet. Theoretisch kann man dieses Corallin als das Amid der Rosolsäure ansehen, es wäre alsdann Rosolaminsäure. Dieses so erhaltene Corallin hat durchaus keine Aehnlichkeit mehr mit dem eben beschriebenen gelben Farbstoffe, dem Aurin, oder mit einer zur Trockne eingedampften ammoniakalischen Aurinlösung. Das Corallin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löst es sich mit schöner tiefrother Farbe auf, ebenso in Essigsäure. Wasser schlägt es aus alkoholischer Lösung als prachtvolle hochrothe Flocken nieder, die getrocknet ein rothes Pulver geben. Starke Mineralsäuren verändern bei nicht allzugrossem Zusatz die Farbe der alkoholischen Lösung nicht. Auch in Alkalien und den Alkali-Carbonaten ist das Corallin leicht löslich; Säuren präcipitiren es aber als schmutzig roth-braune Flocken, während Aurin schmutzig gelb ausfällt. Abgesehen von dem constitutionellen Charakter dieser Stoffe, zeigt das eben Gesagte einen Weg zur Unterscheidung beider. Bevor derselbe jedoch weiter zu verfolgen ist, sollen diese zwei Körper etwas näher ins Auge gefasst werden, in Hinsicht auf ihre Natur als chemische Individuen.

Das Aurin ist eine schwache Säure, weshalb es sich in alkalinischen Carbonaten löst, ohne denselben ihren kohlensauren Charakter zu rauben. Auch scheint es durch Auflösen in Alkalien durchaus keine Rosolate zu bilden, sondern das Alkali dient einfach als Lösungsmittel. Wird eine ammoniakalische Lösung eingedampft, so scheiden sich keine Krystalle von rosolsaurem Ammoniak ab, sondern man erhält diese Verbindung erst bei längerem Stehenlassen einer Lösung von Aurin in alkoholischem Ammoniak. Ueberdies löst das Ammoniak das Aurin in beliebiger Quantität. Merkwürdig ist, dass das Aurin auf Säurezusatz aus alkalinischen Lösungen schmutzig ausfällt. Mit Natronkalk destillirt, liefert das Aurin Phenol.

Das Corallin verhält sich gegen die Lösungsmittel ganz analog dem Aurin. Während das Aurin gelb-orange ausgefällt wird, schlägt sich Corallin immer schön roth — rothbraun nieder. Mit Natronkalk destillirt, liefert auch das Corallin selbstverständlich Phenol, nachdem vorher bedeutende Mengen Ammoniak übergingen. Noch einen wesentlichen Unterschied zeigen die alkalinischen Lösungen: die des Aurins ist an der Luft beständig, während die des Corallins sich ziemlich rasch bräunen.

Um nun auf die Lacke dieser Farben zu kommen, durch die Verbindungen derselben mit Metallsalzen, so lässt sich hier nur allgemein sagen, dass die Corallinlacke durchgehends eine dunklere Nüance besitzen als die Aurinlacke. Es zeigt sich in diesen Lacken, die alle basische Lacke sind, eine so grosse Mannigfaltigkeit in Farbe und Ton, dass es kaum möglich ist, eine vergleichende Tabelle aufzustellen zwischen Aurin- und Corallinlacken. Sollte man daher diese beiden Farben mittels der Darstellung ihrer Lacke unterscheiden, so würde man zu keinem scharfen Resultate gelangen, man müsste denn unter absolut gleichen Bedingungen arbeiten, was aber dadurch sehr erschwert würde, da diese Stoffe sehr häufig in wasserlöslichem Zustande in den Handel kommen und verschiedene Sorten des wasserlöslichen Aurins z. B. verschieden nüancirte Lacke geben. Am leichtesten sind die Zinnchlorürlacke zu unterscheiden, der des Aurin ist gelb-orange, der des Corallin roth.

Die Wasserlöslichkeit dieser Farben wird einfach dadurch erzielt, dass man sie in Alkalien oder ihren Carbonaten, die durchaus nicht rein sein müssen, auflöst und die Lösung zur Trockne verdampft. So fand Vf. in einer Sorte von sogen. Corallin, soluble à l'eau (es war Aurin), bei dessen Verbrennung in 26 p. c. Rückstande, 19 p c. Alkali, als Soda berechnet, neben einer bedeutenden Menge Natriumsulphat. Es würde somit aus dem Gesehenen ersichtlich sein, dass, um Aurin von Corallin unterscheiden zu können, man folgendermaassen verfahre:

Man löst das Product, wenn es wasserlöslich ist, in Wasser auf, präcipitirt mit Säure, filtrirt vom Niederschlage ab, wäscht diesen, löst ihn in Alkohol; fällt er auf Wasserzusatz gelb aus, so ist die Farbe eine Aurinfarbe, schlagen sich rothe Flocken nieder, so hat man Corallin vor sich. Wenn der Farbstoff alkohollöslich ist, so versetzt man die alkoholische Lösung direct mit Wasser. Dazu kann man noch das Präcipitat, nachdem es gut gewaschen und getrocknet ist, mit etwas concentrirter Natronlauge (die aber von Ammoniak frei sein muss) kochen, die entweichenden Gase in Wasser oder Salzsäure auffangen. In dieser Flüssigkeit lässt sich Ammoniak sehr leicht durch das Nessler'sche Reagens (alkalinische Kaliumquecksilberjodidlösung) nachweisen. (Must.-Z. **24**. 217.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Oct. 21

№ 38. **Chemisches** 22. September 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Grenze der Kohlung des Eisens, von Boussingault. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**Andrews,** Untersuchungen über die *physikalischen Eigenschaften der Körper im flüssigen und gasförmigen Zustande* unter verschiedenen Druck- und Temperaturverhältnissen. (Chem. N. **32.** 43. 53.)

**Ch. Tomlinson,** Ueber einige beim *Sieden der Flüssigkeiten* auftretende Erscheinungen (Philos. Magaz. [4] **50.** 85.)

**G. Lippmann,** Relationen zwischen den *Erscheinungen der Elektricität u. Capillarität.* (Ann. Chim. Phys. [5] **5.** 494.)

**V. de Luynes** und **Ch. Feil,** Untersuchungen über das *Hartglas.* Im Allgemeinen lässt sich ein Stück Hartglas weder schneiden, noch bohren, noch feilen, ohne nach Art der Glasthränen in viele Stücke zu zerbrechen. In gewissen Fällen aber ist es doch möglich, dasselbe zu durchbohren oder zu durchschneiden. Eine runde Scheibe z. B. zerbricht nicht, wenn man sie genau in ihrem Mittelpunkte durchbohrt, dagegen zerfällt sie sofort in Stücke, wenn man das Bohrloch irgendwo anders anzubringen sucht. Eine quadratische Scheibe zeigt im polarisirten Lichte ein schwarzes Kreuz, dessen Arme parallel mit den Seiten des Quadrates sind. Nach diesen beiden Richtungen hin kann die Glasscheibe zerschnitten werden, ohne zu zerbrechen. Beobachtet man die beiden Hälften einer mitten durchschnittenen quadratischen Tafel im polarisirten Lichte, so erkennt man aus den schwarzen Bändern und den farbigen Segmenten, dass die Molecularstructur nicht mehr dieselbe ist wie vor dem Schnitte. Legt man beide Hälften gerade aufeinander, so verschwinden die Bänder und Ringe. Hieraus geht hervor, dass die beiden Hälften in Bezug auf die Schnittlinie symmetrisch construirt sind. Man kann ferner daraus schliessen, dass man im Allgemeinen das Hartglas zerschneiden kann, wenn die dadurch erzeugten Stücke einen neuen Gleichgewichtszustand anzunehmen im Stande sind. Mit Hülfe des polarisirten Lichtes findet man die Richtungen, nach welchen eine Durchschneidung des Glases möglich ist. Jeder andere Schnitt macht das Glas in viele kleine Fragmente zerfallen. (C. r. **81.** 341.)

### 2. Allgemeine Chemie.

**C. Friedel,** Ueber die *Molecularverbindungen.* Vf. hat vor einiger Zeit Mittheilungen über eine Verbindung von Methyloxyd mit Chlorwasserstoff gemacht (C.-Bl. 1875. 500). Die Eigenschaft dieses Körpers schien insofern besonders interessant, weil er zu der Kategorie der sogen. Molecularverbindungen gehört. Kekulé hat diesen Namen für diejenigen Verbindungen eingeführt, deren Formeln dem Gesetze der Atomicität sich nicht unterordnen lassen. Aus zwei oder mehr für sich existenzfähigen Molekülen bestehend, scheinen sie die letzteren noch als solche zu enthalten. Sie sind wenig beständig und spalten sich leicht, besonders unter dem Einflusse der Wärme. Ihre Nichtexistenzfähigkeit in Dampfform wird als hauptsächlich charakteristisches Kennzeichen angesehen. Die von dem Vf.

angeführten Thatsachen zeigen, dass letzteres nicht allgemein richtig ist und dass es moleculare Verbindungen giebt, welche sich, ohne völlig zersetzt zu werden, in Dampf verwandeln lassen. Es besteht daher keine strenge Grenze zwischen den atomistischen und den molecularen Verbindungen und beide müssen unter dasselbe allgemeine Verbindungsgesetz gebracht werden. Es würde nicht logisch sein, für das Bestehen der ersteren eine Ursache in den Atomen und für das der letzteren eine davon verschiedene in den Molekülen zu suchen. Die kleinsten Theilchen der Materie, welche die Atomlehre annimmt, müssen mit Allem begabt sein, was — sei es Form oder Bewegung — die durch Aggregation gleichartiger oder verschiedener Atome hervorgerufenen Erscheinungen bewirkt. Für diejenigen Chemiker, welche mit Kekulé eine absolute und unveränderliche Werthigkeit jedes Elementes annehmen, erwächst hieraus eine unübersteigliche Schwierigkeit; diese verschwindet, wenn man mit anderen die Sättigungscapacität als mit der Temperatur und mit der Natur der aufeinander wirkenden Atome veränderlich annimmt. Es erscheint natürlich, die Entstehung der sogen. Molecularverbindungen auf das Vorhandensein von *Ergänzungsaffinitäten* (atomicités supplémentaires) in gewissen Elementen zurückzuführen, welche nur bei einer niedrigen Temperatur zur Wirkung kommen. Allerdings scheint es schwierig, diese Ergänzungsaffinitäten in einer Weise zu bestimmen, welche nicht willkürlich ist; aber wenn man dem Studium der Molecularverbindungen dieselbe Aufmerksamkeit schenken würde, die man den atomistischen widmet, und sich dabei auf die Analogien zwischen Elementen, die zu einer Gruppe gehören, stützte, so dürften derartige Untersuchungen doch nicht erfolglos sein. Für diejenige Verbindung, welche zu den vorliegenden Betrachtungen Veranlassung giebt, $C_2H_6O,HCl$, kann man annehmen, dass sie ihre Existenz dem Vorhandensein von zwei Ergänzungsaffinitäten des Sauerstoffes (vielleicht zugleich auch des Chlors) verdankt. Man kennt bereits Körper, welche nöthigen, den Sauerstoff als vierwerthig anzunehmen, z. B. die Quadrantoxyde von H. Rose ($Ag_4O$ etc.). Ein anderer Umstand, der eine solche Annahme rechtfertigt, ergiebt sich aus der Vergleichung des Methyloxydchlorhydrates mit der interessanten Verbindung, die Cahours durch Einwirkung von Methyljodür auf Methylsulphür erhalten hat. In dieser relativ beständigen (obgleich beim Verdampfen sich spaltenden) Verbindung functionirt der Schwefel offenbar als vieratomiges Element. Er bildet das Band zwischen den beiden Molekülen des Sulphürs und des Jodürs. Diese Analogie darf wohl als Stütze der Annahme dienen, dass der Sauerstoff in der Verbindung des Methyloxydes und der Chlorwasserstoffsäure eine ähnliche Rolle spielt. Ein Versuch mit negativem Resultate, den Vf. ausgeführt hat, scheint als eine weitere Stütze dieser Ansicht zu gelten. Wenn man durch ein auf —18 bis —20° abgekühltes Gefäss ein Gemenge von Methylchlorür und Chlorwasserstoff leitet, so condensirt sich keine Flüssigkeit; ebenso wenig findet Contraction Statt, wenn man über Quecksilber abgemessene Volumen von Chlorwasserstoff und Methylchlorür mischt. Der einzige Unterschied dieser Versuche und der früheren, welche zur Entstehung der genannten Verbindung geführt haben, liegt darin, dass bei jenen das Methyl mit Sauerstoff, bei diesen mit Chlor verbunden ist. Die Annahme von Ergänzungsaffinitäten würde auch in vielen anderen Fällen über jetzt vorhandene Schwierigkeiten hinweghelfen, z. B. bei der Verbindung des Krystallwassers mit Salzen, bei der Entstehung der Doppelsalze etc. Allein hier wird die Hypothese verwickelter und einer experimentellen Prüfung weniger fähig. Man müsste für zahlreiche Elemente Affinitäten zweiter Ordnung annehmen und dies könnte erst auf Grund zahlreicher vergleichender Untersuchungen geschehen.

Vf. verkennt nicht, dass die Annahme einer veränderlichen Werthigkeit etwas Bedenkliches hat, ganz besonders, wenn man ihr die hier vorgeschlagene Ausdehnung giebt. Wenn man die Werthigkeit nicht ebenso unveränderlich annimmt, wie es die Atomgewichte sind, so heisst das, sagt man, die Theorie verwickeln und ihr die Schärfe rauben. Allein eine Theorie verliert noch mehr von ihrem Werthe, wenn sie eine grössere Zahl von Thatsachen unerklärt lässt, als wenn man sie so modificirt, dass alle unter ein einziges Princip gehen. (C. r. **81**. 236.)

**J. A. R. Newlands,** Ueber die *Relationen zwischen den Atomgewichten der Elemente*, wenn diese nach der natürlichen Zahlenreihe geordnet werden. (Chem. N. **32**. 21.)

**C. Bolton,** Bibliographisches Verzeichniss von Werken über die *Entwickelungsgeschichte der Chemie*. (Chem. N. **32**. 36. 56. 68.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Berthelot,** Ueber das *essigsaure Ammoniak*. Vf. hat vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 85) das neutrale essigsaure Ammoniak beschrieben. Jetzt hat er ein saures Salz erhalten, welches in schönen, langen, glänzenden, abgeplatteten Nadeln krystallisirt und leicht durch Auflösen des käuflichen essigsauren Ammoniaks in seinem gleichen Gewichte Eisessig entsteht. Bei der Analyse ergab es 9,5 $H_3N$ u. 51,0 $C_4H_4O_4$. Die Formel $3\,C_4H_4O_4,2(C_4H_4O_4,H_3N,H_2O_2$ verlangt 9,7 $H_3N$ und 51,3 $C_4H_4O_4$. Aus seiner Lösung in Eisessig krystallisirt das Salz unverändert wieder aus. Salze von anderer Zusammensetzung konnten nicht erhalten werden

Das essigsaure Ammoniak des Handels scheint die Zusammensetzung $C_4H_4O_4, 2(C_4H_4O_4H_3N)$, 3HO zu besitzen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 107.)

**A. Gélis,** Ueber die *Sulphocarbonate*. Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf die alkalischen Polysulphurete ist wenig bekannt. Nach den Angaben von Berzelius sollte man annehmen, dass hierbei Sulphocarbonate unter Abscheidung von Schwefel entstehen. Allein das Polysulphuret soll nicht vollständig zersetzt werden, sondern ein Theil desselben unangegriffen dem Reactionsproducte beigemengt bleiben. Da in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese bisher wenig beobachteten Verbindungen gelenkt worden ist, so unternahm es Vf., die hierüber herrschenden Unklarheiten zu beseitigen. Er stellte sich reine Polysulphurete von bestimmter Zusammensetzung dar, indem er alkalische Sulphhydrate mit bestimmten Mengen Schwefel zusammenschmolz. Hierauf liess er den Schwefelkohlenstoff einwirken. Es ergab sich, dass die alkalischen Polysulphurete mit dem Schwefelkohlenstoffe nicht gewöhnliche Sulphocarbonate von der Formel $CS_2,MS$, sondern vielmehr Verbindungen von der Formel $CS_2,MS_2$ geben. Als man Natriumdisulphid mit Schwefelkohlenstoff behandelte, wurde letzterer vollkommen absorbirt, aller Schwefel blieb gelöst und es entstand eine völlig klare Flüssigkeit. Nahm man an Stelle des Disulphides ein Trisulphid oder Tetrasulphid und liess Schwefelkohlenstoff darauf einwirken, so wurde in beiden Fällen Schwefel abgeschieden und zwar gerade solche Mengen, welche 1, resp. 2 Aequivalenten entsprachen. Man mag ein Polysulphuret anwenden, welches man will, so wird sich doch stets das Sulphocarbonat des Disulphides bilden. Bemerkenswerth ist die Energie der Reaction. Die dabei entwickelte Wärme ist sehr beträchtlich u. weit höher als die, welche bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf die einfachen Sulphurete frei wird. Die Operation kann selbst gefährlich werden, wenn man nicht sorgfältig u. zu häufig wiederholten Malen abkühlt. Sulphocarbonate von der Formel $CS_2,MS_2$ lassen sich auch durch directe Einwirkung von Schwefel auf die Lösungen gewöhnlicher Sulphocarbonate darstellen: 1 Aeq. Kalium- oder Natriumsulphocarbonat mit überschüssigem Schwefel gemischt, löst bei gewöhnlicher Temperatur genau 1 Aeq. davon auf. Hierbei lässt sich die Frage aufwerfen, ob dies in der That eine chemische Verbindung oder eine blosse Lösung ist. Allein die Thatsache, dass immer bestimmte, nach Aequivalenten messbare Mengen gelöst werden, und ferner der Umstand, dass Wasser selbst in grossen Mengen mit den Auflösungen der Disulphid-Sulphocarbonate gemischt keine Niederschläge von Schwefel geben, sprechen für die erstere Annahme. Auch Alkohol löst die Salze, ohne irgend etwas abzuscheiden. Ferner kann man sie mit einem grossen Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff schütteln, ohne dass letzterer eine Spur von Schwefel auszieht. Obgleich die gewöhnlichen Sulphocarbonate mit den hier beschriebenen grosse Aehnlichkeit besitzen, so zeigen sie doch ganz bestimmte Unterschiede, welche gestatten, sie genau zu charakterisiren und selbst von einander zu trennen. Die gewöhnlichen Sulphocarbonate sind selbst in verdünntem Alkohol sehr wenig löslich; die mit der Base $MS_2$ lösen sich im Gegentheile leicht in Alkohol. Versetzt man eine Lösung beider Salze von der Concentration 40 B. mit Alkohol, so scheidet sich das Salz mit MS ab und sammelt sich als eine flüssige Schicht am Boden des Gefässes, während das andere Salz im Alkohol gelöst bleibt. Durch dieses Verhalten erklären sich einige widersprechende Angaben, welche Berzelius über die Löslichkeitsverhältnisse der Sulphocarbonate gemacht hat. Derselbe hat diese Verbindungen auf sehr verschiedene Weise dargestellt. Zuerst ging er von den Polysulphureten, später namentlich von den Monosulphureten aus; er muss daher Salze aus beiden Reihen erhalten haben. Daher kommt es, dass er in einigen allerdings seltenen Fällen gewissen Sulphocarbonaten Eigenschaften zuschreibt, welche nicht diesen, sondern den entsprechenden Salzen aus der Parallelreihe angehören. Diese Verwechselungen sind um so leichter, als die Salze im Aeusseren grosse Aehnlichkeit besitzen. (C. r. **81**. 282.)

**S. Kern,** Ueber die *Darstellung von metallischem Barium*. Jodbarium wird durch Natrium zersetzt. Ersteres erhält man mit jodsaurem Baryt gemischt durch Einwirkung von Jod auf Barythydrat. Das Jodat wird hierauf durch Einleiten von Schwefelwasserstoff reducirt, die Lösung filtrirt und eingedampft. Das trockne Salz mischt man mit der äquivalenten Menge Natrium und erhitzt in einem eisernen Tiegel. Endlich zieht man das reducirte Barium durch Quecksilber aus und zersetzt das Bariumamalgam durch Destillation. (Chem. N. **31**. 243.)

**K. Kraut,** *Zusammensetzung des phosphorigsauren Baryts*. (Ann. Chem. **177**. 274.)

**S. Kern,** Ueber *kohlens. Silberoxydammoniak*, $Ag_2CO_3.4NH_3$. Dieses erhält man, wenn man kohlens. Silberoxyd in Ammoniakflüssigkeit löst und die Lösung entweder mit absolutem Alkohol fällt oder über Chlorcalcium abdampft. (Chem. N. **31**. 231.)

**A. H. Church,** Ueber *Silberalaun*. Vf. bemerkt, dass der von Kern (C.-Bl. 1875. 420) beschriebene Alaun von ihm bereits vor 11 Jahren (Jahresber. 1864. 286) dargestellt worden ist. (Chem. N. **31**. 223.)

## 4. Organische Chemie.

**E. Bourgoin**, Ueber das *Chlorbromäthylen*: *Isomerie seines Chlorides mit dem Perchloräthylenbromid*. Durch Einwirkung von Chlor auf Acetylenperbromid hat Vf. einen krystallisirten Körper von der Formel $C_4Cl_2Br_2$ erhalten (C.-Bl. 1875. 18), welchen er Chlorbromäthylenchlorid nennt. Derselbe besitzt die Zusammensetzung des Perchloräthylenbromids. Sein Verhalten gegen Wärme liess den Vf. indess schon früher vermuthen, dass beide Substanzen nicht identisch, sondern nur isomer seien, und dies ist durch gegenwärtige Untersuchungen bestätigt worden. Perchloräthylenbromid wurde durch Einwirkung gleicher Gewichte Brom u. Perchloräthylen im Sonnenlichte nach dem Verfahren von Malaguti erhalten. Nach wenigen Minuten erstarrt die Masse krystallinisch und lässt sich durch Auflösen in einem Gemenge von Alkohol u. Aether reinigen. Bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels entstehen rechteckige Krystallblätter von vollkommener Reinheit. Im geschlossenen Gefässe auf 185° erhitzt, giebt diese Verbindung Brom ab, welches sich an den kälteren Stellen des Apparates condensirt: $C_4Cl_4Br_2 = C_4Cl_4 + Br_2$. Wenn man die Substanz mit ihrem doppelten Gewichte käuflichen Anilins (Sdp. 185—186°) auf 140—150° erhitzt, so tritt eine sehr energische Reaction ein. Bei der Destillation geht Perchloräthylen über, während in der Retorte Rosanilinbromhydrat zurückbleibt:

$$C_{13}H_7N + 2C_{14}H_9N + 3C_4Cl_4Br_2 = 6HBr + C_{40}H_{19}N_3 + 3C_4Cl_4.$$

Diese Reaction ist sehr glatt und liefert vollkommen reines Perchloräthylen (C.-Bl. 1875. 421). Auch durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Zink lässt sich das Brom eliminiren: $C_4Cl_4Br_2 + H_2 = 2HCl + C_4Cl_4$. Anders verhält sich das Chlorbromäthylenchlorid gegen die genannten Reagentien unter denselben Bedingungen. In der Wärme entwickelt es bei 185° Chlor. Im geschlossenen Gefässe etwas höher erhitzt, setzt das Chlor schliesslich Brom in Freiheit. Die Reaction verläuft demnach in folgenden Phasen:

$$1.\ C_4Cl_4Br_2 = C_4Cl_2Br_2 + Cl_2;\quad 2.\ C_4Cl_2Br_2 + Cl_2 = C_4Cl_4 + Br_2.$$

Mit einem Gemenge von Anilin und Toluidin zersetzt sich das Chlorbromäthylenchlorid noch leichter als die obige Verbindung, denn die Reaction beginnt schon bei 100°. Man steigert die Temperatur allmälig bis auf 170°, um alle dabei auftretenden flüchtigen Producte zu sammeln. Man wäscht das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure, um geringe mit übergegangene Mengen von Anilin zu beseitigen, destillirt von Neuem und kühlt das Product in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz ab, wodurch es zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese reinigt man durch Abtropfen, wobei man wegen der leichten Verflüssigung rasch verfahren muss. Das so erhaltene Product ist Chlorbromäthylen, $C_4Cl_2Br_2$. Es entsteht nach der Gleichung

$$C_{13}H_7N + 2C_{14}H_9N + 3C_4Cl_4Br_2 = 6HCl + C_{40}H_{19}N_3 + 3C_4Cl_2Br_2$$

und ist eine bewegliche, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter 0° zu Krystallen erstarrt; sein Geschmack ist erst süsslich, dann stechend u. unangenehm; es riecht ätherisch, an Chloroform erinnernd. Seinen physikalischen Eigenschaften, sowie seiner Zusammensetzung nach musste es als zwischen dem Perchloräthylen (welches bei niederer Temperatur flüssig bleibt) und dem Perbromäthylen (welches bei gewöhnlicher Temperatur fest ist) stehend betrachtet werden. Es verbindet sich mit Chlor unter Regeneration des Körpers, aus dem es entstanden ist; mit Brom vereinigt es sich rasch im Sonnenlichte zu krystallisirtem Chlorbromäthylenbromid, $C_4Cl_2Br_2.Br_2$. Eine Verbindung mit Jod konnte nicht hergestellt werden.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich die Isomerie des Perchloräthylenbromids mit dem Chlorbromäthylenchlorid, für welche beiden Körper man sonach die Formel $C_4Cl_4(Br_2)$ resp. $C_4Cl_2Br_2(Cl_2)$ hat.

Hieran knüpft Vf. Betrachtungen über die Structur dieser Verbindungen, auf welche wir verweisen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 114; C. r. **81**. 48.)

**Wurtz**, Weitere Untersuchungen über den *Aldol*. Durch Destillation von Aldolammoniak im Ammoniakstrome zwischen 200 u. 300° entsteht eine beträchtliche Menge Wasser und ein öliges Product, aus welchem Chlorwasserstoffsäure basische Substanzen extrahirt. Unter diesen Chlorhydraten ist eins, welches mit Platinchlorid eine ziemlich schwer lösliche und in schönen Oktaëdern krystallisirende Doppelverbindung giebt. Diese wurde als das Chloroplatinat des Collidins erkannt. Das *Collidin* entsteht leicht durch Einwirkung von Ammoniak auf 2 Mol. Aldol: $C_8H_{16}O_4 + H_3N - 4H_2O = C_8H_{11}N$. Die übrigen Basen, welche gleichzeitig entstehen, sind noch nicht im reinen Zustande erhalten worden.

Wenn die Reaction, welcher der Aldol seine Entstehung verdankt (Vereinigung zweier Moleküle Aldehyd unter Austritt von 1 Atom Wasserstoff), zwischen 2 Mol. Aldol Statt findet, indem sich dieselben unter Elimination von 1 Atom Wasserstoff condensiren, so müsste ein Körper entstehen, welcher *Dialdol* wäre und aus 3 Alkohol und 1 Aldehyd bestände. Einen solchen Körper zu erhalten, ist bis jetzt nicht gelungen, doch hat Vf. das erste Anhydrid desselben, das *Dialdan* erhalten, dessen Entstehung und Constitution durch

die Gleichung $CH_2-CH.OH-CH_2-CH.OH-CH_2-CH.OH-CH_2-CHO$ minus $H_2O$ = $CH_2-CH-CH_2-CH$ = $CH-CH.OH-CH_2-CHO$
ausgedrückt wird. Zwischen diesem Körper und dem Aldol besteht dieselbe Relation, wie zwischen dem Crotonaldehyd u. dem Aldehyd. Das Dialdan ist ein fester, bei 139° schmelzender, bei 137° (bei 20 Mmtr. Druck) destillirender Körper, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser und daraus in glänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen krystallisirend; sehr leicht löslich in Alkohol und wenig löslich in Aether. Seine wässrige Lösung reducirt Silberoxyd unter Entstehung eines Silberspiegels. Die hierbei entstehende Säure giebt mit Silberoxyd, Natron, Baryt und Kalk krystallisirbare Substanzen; sie ist einbasisch und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_{14}O_4$, während das Dialdan $C_8H_{14}O_3$ ist. Sie leitet sich von dem Dialdan durch Umwandlung der Gruppe CHO in Carboxyl COOH ab, ist stark sauer, löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus ihrer siedenden wässrigen Lösung in prächtigen klinorrhombischen, bei 80° schmelzenden Krystallen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 100.)

**Lorin**, Studien über die *mehratomigen Alkohole* und Darstellung von *krystallisirbarer Ameisensäure*. Vor einiger Zeit (C.-Bl. 1875, 513) hat Vf. auf die Analogie hingewiesen, welche zwischen der Einwirkung der gewöhnlichen Oxalsäure auf die mehratomigen und der der Schwefelsäure auf die einatomigen Alkohole besteht. Dabei hat er zugleich ein Verfahren angegeben, um mittels krystallisirter Oxalsäure 56 proc. und mittels entwässerter Oxalsäure 90 proc. Ameisensäure darzustellen. Die vorliegende Mittheilung ist eine Ergänzung und Fortsetzung dieser Versuche. Zuerst kommt Vf. nochmals auf das Verfahren zurück, mittels dessen man auf industriellem Wege 56 proc. Ameisensäure darstellen kann und theilt einen Versuch mit, den er bereits vor mehreren Jahren ausgeführt hat. In eine geräumige Retorte mit etwas verengertem Halse wurden 1,120 Kgrm. reines Glycerin und 3 Kgrm. gewöhnliche gepulverte Oxalsäure gebracht; während der Einwirkung wurden von letzterer täglich 2 Mal (früh und Abends) solche Mengen hinzugefügt, dass das ursprüngliche Niveau des Gemenges soviel wie möglich erhalten wurde. Die Destillation erfolgte über freiem Feuer. Im Uebrigen wurde die Vorsichtsmaassregel angewendet, vor jedesmaligem Zusatze der Säure das Gemisch etwas abzukühlen. Aus 65,25 Kgrm. Oxalsäure wurden auf diese Weise 42,14 Kgrm. Ameisensäure von 54,5 p. c. gewonnen, entsprechend 23,004 Kgrm. reiner Ameisensäure. Theoretisch hätte man 23,639 Kgrm. erhalten müssen; der Versuch hätte noch länger fortgesetzt werden können, denn die ätherificirende Kraft des Rückstandes war keineswegs erschöpft. Aus diesen Gründen, sowie namentlich wegen der Leichtigkeit der Operation gewinnt dieser Process eine industrielle Bedeutung. Vf. beschreibt nun das Verhalten anderer mehratomiger Alkohole zu Oxalsäure. Der *Mannit* eignet sich besonders zur Darstellung der 56-proc. Ameisensäure. Mit 400 Grm. Mannit wurden 3,960 Kgrm. vollkommen klarer Säure erhalten, welche bei der Destillation nur einen ganz geringen Rückstand hinterliess. Unter Anwendung von 4,5 Kgrm. entwässerter Oxalsäure erhielt Vf. 2,16 Kgrm. Ameisensäure von 86,4 p. c., welche durch Destillation bis auf 90 p. c. gebracht werden konnte. — Mit *Erythrit* erhielt man aus krystallisirter Oxalsäure ebenfalls eine 56-proc. Ameisensäure. Unter Anwendung entwässerter Oxalsäure aber wurden unerwartete Resultate erhalten. 85 Grm. Erythrit allmälig mit 2,4 Kgrm. Oxalsäure destillirt geben 1120 Grm. wässriger Ameisensäure von 87,95 p. c. Aus dieser gewann man durch Destillation eine Säure von 98 p. c.

*Krystallisirbare Ameisensäure* wird erhalten durch Zersetzung ihres Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoff (Gerhardt). Vf. hat an Stelle des Bleisalzes das Kupfersalz angewendet und zuletzt die schon stark concentrirte Ameisensäure noch mit entwässerter Oxalsäure behandelt. Die obigen Versuche führen zu einer neuen Darstellungsmethode der krystallisirten Säure. Denn unter Anwendung von Erythrit erhält man, wie erwähnt, eine Säure, welche durch eine einzige Destillation bis auf 98 p. c. concentrirt werden kann. Vf. gedenkt diese Versuche noch fortzusetzen. (C. r. **81**. 270.)

**E. W. Prevost**, Vortheilhafte *Darstellung des Epichlorhydrins*. Bei der Darstellung des Epichlorhydrins durch Einwirkung von Kali oder Natron auf Dichlorhydrin geht gewöhnlich viel verloren, durch Bildung eines dicken Breies, woraus das Epichlorhydrin weder beim längeren Stehen, noch beim Filtriren der Bunsen'schen Pumpe von dem gebildeten Chlorkalium ganz getrennt werden kann. Vf. hat deshalb einen anderen Weg eingeschlagen. Man erwärmt schwach das Dichlorhydrin in einer geräumigen mit Kühler verbundenen Retorte, und fügt dann gepulvertes Natronhydrat (250 Grm. Natron auf 550 C.-C. Dichlorhydrin) allmälig hinzu. Die erzeugte Wärme genügt, das Wasser mit etwas Epichlorhydrin abzudestilliren. Die Temperatur darf indess 130° nicht übersteigen, sonst geht auch Dichlorhydrin über, und leicht tritt eine weitergehende Zersetzung ein. Wenn die ganze Menge Natronhydrat eingetragen ist, und man nun erwärmt, so geht fast reines Epichlorhydrin über. Dieses Verfahren ist nicht nur mit grosser Ersparniss von Zeit und Mühe verbunden, sondern liefert auch eine grössere Ausbeute, als man bisher erhalten hat. (J. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 160.)

**V. Merz** u. **K. Schelnberger**, Vorläufige Mittheilung. Die Versuche, um die typisch

halogenirten u. sonst nicht weiter substituirten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe in doppelte Umsetzung zu ziehen, haben im Ganzen nur wenig Erfolg gehabt. Dieser hängt sehr von der Temperatur ab. Geht nämlich dampfförmiges Chlorbenzol, Brombenzol oder Bromnaphtalin über stark erhitztes, gelbes Blutlaugensalz, so entstehen *Benzonitril* und *Naphtonitril* in ganz merklicher Menge; die Nitrile liessen sich durch fractionirte Destillation leicht isoliren und gaben bei der Verseifung Benzoësäure resp. *α*-Naphtoësäure. Beim Erhitzen von Brombenzol und Blutlaugensalz im geschlossenen Glasrohre auf ca. 400° wurde ebenfalls Benzonitril erhalten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 918.)

**A. Michaelis** und **Fr. Graeff,** Ueber *aromatische Phosphorverbindungen.* 10. Mittheilung: Ueber die Einwirkung von *Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl.* Diese geht bei einem Ueberschusse des ersteren nach der Gleichung

$$PCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = PCl_2C_6H_5 + HgClC_6H_5$$

von Statten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 922.)

**A. Groll,** Ueber *Orthoamidophenetol.* In der Absicht, das dem flüchtigen Nitrophenol entsprechende Nitrophenetol in die zugehörige Aethoxybenzoësäure überzuführen, hat Vf. dasselbe in die Amidoverbindung umgewandelt, um mittels des Formamids dieser Base, nach der von Hofmann angegebenen Reaction, zu dem Nitril der gewünschten Säure zu gelangen. Die Darstellung des letzteren ist zwar nicht gelungen; Vf. hat jedoch einige bisher unbekannte Abkömmlinge des flüchtigen Nitrophenols dargestellt. Durch Einwirkung von Bromäthyl in der 3—4fachen Menge Alkohol auf Nitrophenolkalium wurde ein tief gelbgefärbtes Oel erhalten, welches offenbar mit dem von Fritzsche durch Einwirkung von Jodäthyl auf Nitrophenolsilber erhaltenen Nitrophenoläthyläther identisch war. Reducirt man den Aether mit Zinn u. Salzsäure, entfernt nachher das Zinn durch Schwefelwasserstoff und zersetzt die erhaltene zinnfreie salzsaure Verbindung durch Natronlauge, so erhält man bei der Destillation mittels Dampfstromes ein farbloses Oel, welches schwerer ist als Wasser und in reinem Zustande unzersetzt bei 228° siedet. Dieses Oel ist die der Nitroverbindung entsprechende Amidoverbindung und besitzt vollkommen basische Eigenschaften. — Lässt man auf diese Base Ameisensäureäthyläther einwirken, so erhält man prachtvolle Krystalle der entsprechenden Formylverbindung, welche bei 62° schmilzt und im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 292° siedet. Vf. versuchte nun, wie schon oben angegeben, durch Anwendung der Hofmann'schen Reaction, das Nitril darzustellen; allein die Anwendung von gasförmiger Salzsäure, von möglichst concentrirter Salzsäure und von Chlorzink gaben selbst bei Anwendung grösserer Mengen der Formylverbindung ein negatives Resultat. Wirkt auf Orthoamidophenoläthyläther Bromäthyl ein, so erhält man eine prachtvoll krystallisirte Verbindung, welche sich nach der Analyse als bromwasserstoffsaures Salz einer weiter äthylirten Base erweist. Durch Natronlauge wird aus diesem Salze die neue Base als gefärbtes Oel abgeschieden, mit dessen Reinigung und Untersuchung Vf. noch beschäftigt ist. (J. prakt. Chem. [N. F. **12**. 207.)

**F. Beilstein,** Ueber *Dichlorbenzoësäure.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 924.)

**Ad. Claus** u. **Thiel,** Ueber *Dichlorbenzoësäure.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 948.)

**R. Gnehm,** Ueber *Derivate des Diphenylamins*: Tetrabromdiphenylamin, Hexabromdiphenylamin, Tribrommethyldiphenylamin, Tetrabrommethyldiphenylamin, Acetyltetrabromdiphenylamin, Tetranitrodibromdiphenylamin. (Ber. Chem. Ges. **8**. 925.)

**C. Liebermann** und **O. Fischer,** Ueber die *Umwandlung von Oxyanthrachinonen* in einander. (Ber. Chem. Ges. **8**. 974.)

**W. Weith** u. **R. Ebert,** Ueber die *Constitution des Tetraphenylmelamins.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 912.)

**H. Ost,** Einwirkung von *Natronhydrat auf Tyrosin* Aus dem Tyrosin kann man bekanntlich leicht Paraoxybenzoësäure erhalten, wenn man dasselbe nach Barth C.-Bl. 865. 1029 mit Kalihydrat zusammenschmilzt. Man hat hieraus geschlossen, dass das Tyrosin ein Derivat der Paraoxybenzoësäure und nicht der Salicylsäure sei. Da nun aber die Salicylsäure beim Erhitzen ihres Kalisalzes in Paraoxybenzoësäure übergeht (C.-Bl. 1875. 163), so war immerhin möglich, dass das Tyrosin, doch ein Derivat der Salicylsäure sei. Um hierüber Gewissheit zu gewinnen, hat Vf. Tyrosin mit Natronhydrat geschmolzen. Denn da die Salicylsäure beim Erhitzen mit Natronhydrat nicht wie beim Schmelzen mit Kalihydrat paraoxybenzoësaures, sondern wieder salicylsaures Salz liefert, die Paraoxybenzoësäure dagegen beim Erhitzen mit Natronhydrat keine Spur von Salicylsäure, sondern wieder paraoxybenzoësaures Salz giebt, so darf man schliessen, dass das Tyrosin, wenn es beim Erhitzen mit Natronhydrat nicht salicylsaures, sondern auch wieder paraoxybenzoësaures Salz liefert, wirklich ein Derivat der Paraoxybenzoësäure ist. Folgende Versuche haben dies bestätigt. Beim Erhitzen des innigen Gemenges von Tyrosin und fein gepulvertem Natron in einem Kölbchen im Oelbade verläuft die Reaction sehr gemässigt und ohne Gefahr zu weit gehender Zersetzung. Vf. wandte zu einem Versuche gleiche Gewichtstheile beider Körper an, zu einem zweiten die doppelte Menge Natron. In beiden Fällen war das Resultat dasselbe; es gingen bedeutende Mengen Ammoniak und Wasserstoff fort, und aus der Schmelze wurden nach dem Ansäuern (wobei ein starker Geruch nach Essigsäure auf-

trat) durch Aether beträchtliche Mengen Paraoxybenzoësäure ausgezogen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle fast vollständig von den anhaftenden Unreinigkeiten getrennt werden konnte. Salicylsäure war neben der Paraoxybenzoësäure nicht entstanden, Chloroform löste aus dem getrockneten ätherischen Auszuge nur etwas braunes Oel auf. Das Tyrosin ist demnach wirklich als Derivat der Paraoxybenzoësäure zu betrachten, aus welcher es wahrscheinlich auch künstlich sich darstellen lassen wird. (J. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 159.)

**R. Ebert** u. **V. Merz**, Vorläufige Mittheilung über *Dicyannaphtalin*. A. Baltzer und V. Merz haben früher (C.-Bl. 1869. 1032) gefunden, dass die Destillation von rohem Dikaliumdisulphonaphtalat und Cyankalium zwei isomere Dicyannaphtaline liefert. Die Vff. haben diese Arbeit wieder aufgenommen und zunächst die isomeren Disulphosäuren in Form ihrer Chloride $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ getrennt. Das weniger lösliche Sulphochlorid krystallisirt in kleinen, farblosen Prismen; das andere Chlorid bildet schöne, farblose Tafeln: ersteres schmilzt bei 227°, letzteres bei 159°. Die Trennung der isomeren Körper gelingt leicht, da ihr Mengenverhältniss, wenn man verschiedene Krystallisationsfractionen des rohen Salzes vornimmt, auch ganz verschieden ausfällt. Die Vff. beabsichtigen, die Derivate der isomeren Naphtalindisulphosäuren einlässlich zu untersuchen und werden ferner Versuche vornehmen, um die höheren Hydroxylderivate und Carbonsäuren des Naphtalins aus den halogenirten Sulphosäuren darzustellen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 917.)

**A. Borodin**, Ueber *Nitrosoamarin*. Durch Behandlung einer conc. mit Essigsäure angesäuerten heissen Lösung eines Amarinzalzes in starkem Alkohol mit sehr conc. heisser, mit Essigsäure versetzter wässriger Lösung eines salpetrigsauren Alkalisalzes erhielten die Vff. Nitrosoamarin, $C_{21}H_{17}(NO)N_2$. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Kohlenwasserstoffen löslich, in Wasser vollkommen unlöslich, krystallisirt gut, ist nicht flüchtig, sintert bei 149—150° zusammen, bräunt sich und wird vollkommen zersetzt, unter reichlicher Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd, Bildung von viel Lophin und einer kleinen Menge einer nach Bittermandelöl riechenden Flüssigkeit. (Ber. Chem. Ges. **8**. 933.)

**C. Liebermann**, Ueber *Emodin*. Diesen von Warren de la Rue u. Müller entdeckten Begleiter der Chrysophansäure im Rhabarber hat Vf. näher untersucht. Er kommt zu dem Resultate, dass das Emodin ein *Trioxymethylanthrachinon*, $C_{14}H_5O.OH_3(OH)_2CO_2H$ ist. (Ber. Chem. Ges. **8**. 970.)

**G. Bouchardat**, Ueber die *Producte der trocknen Destillation des Kautschuks*. — Ueber die *Synthese eines Terpilens oder Camphenkohlenwasserstoffes*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 108. 111; (C.-Bl. 1875. 532.)

## 7. Analytische Chemie.

**A. Mermet**, Ueber ein *Reagens auf Sulphocarbonate*. Als solches empfiehlt Vf. eine Lösung von ammoniakalischem Nickelchlorür. Man löst Nickelchlorür in Wasser, setzt Ammoniak hinzu und verdünnt durch soviel Wasser, dass die Flüssigkeit farblos erscheint. Fügt man jetzt einige Tropfen einer Lösung hinzu, welche höchst geringe Spuren eines Sulphocarbonates enthält, so entsteht sogleich eine charakteristische weinrothe Färbung. Schwefelleber, welche nicht selten im Handel als Sulphocarbonat verkauft wird, giebt eine gelbe, Einfach-Schwefelkalium eine braune oder schwarze Färbung. (C. r. **81**. 344.)

**E. Biltz**, Ueber die van Melckebeke'sche *Prüfung des Jodkaliums auf Gehalt an Bromkalium*. Diese Methode gründet sich darauf, dass eine bei einer bestimmten Temperatur (16° C.) gesättigte Bromkaliumlösung unter Umständen zwar gewisse Mengen Jodkalium, dagegen kein Bromkalium weiter aufzunehmen vermag. Man soll 10 C.-C. von der erwähnten gesättigten Bromkaliumlösung mit 10 Tropfen destillirten Wassers mischen, da hinein das verdächtige Jodkalium bringen und schütteln, worauf, wenn letzteres mit Bromkalium verunreinigt war, dieses ungelöst zurückbleibt und sich zu Boden setzt. Vf. hat diese Methode in Folge eines dagegen erhobenen Einspruches geprüft und gefunden, dass sie innerhalb ihrer Sphäre, d. h. für die Verunreinigung von etwa 3 p. c., zutreffend ist, jedoch unter der Bedingung, dass man den Wasserzusatz nicht nach Tropfen, sondern nach Maass oder Gewicht vorschreibt, nämlich auf 10 C.-C. der gesättigten Lösung 0,7 C.-C. Wasser. (Arch. Pharm. [3] **7**. 144.)

**Mermet** u. **Delachanal**, *Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in den Sulphocarbonaten*. Die Methode beruht darauf, dass man die Sulphocarbonate durch ein Bleisalz zersetzt und den Schwefelkohlenstoff durch Olivenöl absorbiren lässt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 98; ausführlich 127; C. r. **81**. 92.)

**H. Weiske**, *Verwendung der Salicylsäure beim Titriren*. Vf. benutzt die Salicylsäure anstatt der Lackmustinctur als Indicator beim Titriren. Eine beliebige Menge Salicylsäure wird in destillirtem Wasser gelöst, der etwa ungelöst gebliebene Rückstand abfiltrirt und hierauf die klare Flüssigkeit mit ein paar Tropfen Eisenchloridlösung versetzt. Alsdann lässt man zu der intensiv gefärbten Lösung aus einer Bürette vorsichtig sehr verdünnte

Natronlauge bis zur genauen Neutralisation zutröpfeln, wobei die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe annimmt. Setzt man nun von dieser Flüssigkeit der zu titrirenden Säure ein paar C.-C. zu, so bleibt letztere Anfangs ungefärbt. In dem Maasse jedoch, in welchem die Flüssigkeit beim Titriren mittels Natronlauge dem Neutralisationspunkte näher rückt, färbt sie sich mehr und mehr violet, bis sie schliesslich kurz vor eingetretener Neutralisation die höchste Farbenintensität zeigt, welche jetzt beim geringsten Ueberschusse von Natronlauge plötzlich vollständig wieder verschwindet. Diese Reaction ist so scharf u. zuverlässig, dass sich hierdurch der Neutralisationspunkt leichter und sicherer als mit Lackmustinctur feststellen lässt und hat hauptsächlich den Vorzug, dass, sobald der plötzliche Farbenwechsel eingetreten ist, keine weitere Farbenveränderung, wie dies bei der Lackmustinctur der Fall ist, erfolgt. (J. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 157.)

**O. Osse,** Beiträge zur *quantitativen Bestimmung ätherischer Oele.* (Arch. Pharm. [3] **7**. 104.)

**Ed. Schaer,** Bemerkung zu der *Salzsäurereaction* bei der *Prüfung des Arrow-Root.* Vgl. Calmberg, C.-Bl. 1875. 328. (Arch. Pharm. [3] **7**. 97.)

**J. Aron,** Orsat's Apparat zur schnellen *Untersuchung der Rauchgase.* Ausführliche Beschreibung nebst Abbildung desselben. (Pol. J. **217**. 220)

**A. Mitscherlich,** *Elementaranalyse mittels Quecksilberoxyd.* Ausführliche Beschreibung der schon vor längerer Zeit (C.-Bl. 1873. 668) von dem Vf. vorgeschlagenen Methode, nach welcher bekanntlich auch der Sauerstoff direct bestimmt wird. (Berlin 1875. E. S. Mittler & Sohn.)

---

## Ueber die Grenze der Kohlung des Eisens,

von

Boussingault.

Der Kohlenstoffgehalt des schmiedbaren Eisens schwankt in den verschiedenen Eisen- und Stahlsorten zwischen 0,01—1,5 p. c., im Gusseisen zwischen 2—4 p. c. und erreicht in Ausnahmefällen 5 p. c. Das Vorhandensein einer Maximalgrenze würde eine feste Verbindung vermuthen lassen, wenn die Resultate der Analysen nicht angezweifelt werden müssten wegen des stets vorhandenen Gehaltes an Schwefel Phosphor, Silicium und Chrom, die es unmöglich machen, die genaue Beziehung zwischen Kohlenstoff und Eisen zu bestimmen; vielmehr darf man bei der Frage, ob eine bestimmte Verbindung existirt oder nicht, nur Beobachtungen discutiren, die sich auf reines Eisen beziehen. Es sind nun hierüber wiederholt Laboratoriumsversuche gemacht mit einem aus Sesquioxyd reducirten Eisen, das in Russ, in Holzkohle, in reinem Kohlenstoffe oder in Graphit geschmolzen wurde; die das meiste Vertrauen verdienenden Versuche aus Percy's Laboratorium gaben folgende Resultate:

| | Eisen | Gesammtkohlenstoff |
|---|---|---|
| Dick | 95,80 | 4,20 |
| | 95,66 | 4,34 |
| Hochstätter | 95,85 | 4,15 |
| | 95,13 | 4,87 |
| Sefström | 95,66 | 4,34 |
| Weston | 95,50 | 4,50 |
| Mittel | 95,60 | 4,40 |

Karsten suchte zu zeigen, dass das höchst gekohlte Eisen 0,051 Kohlenstoff enthalte; seine Beobachtungen bezogen sich auf ein weisses, sehr spiegeliges Eisen von Müsen im Siegerlande. Um die Schwierigkeiten der Bestimmung zu vermindern, verwandelte Karsten das weisse Eisen in graues, um nur den Graphit bestimmen zu müssen, und erhielt die Resultate:

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| Fe (aus der Differenz) | 94,95 | 94,90 | 94,78 |
| C | 5,05 | 5,10 | 5,22 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Percy bemerkt mit Reckt, dass sich in den, dem Spiegeleisen der Müsener Hütte ähnlichen Eisensorten gewöhnlich 4 p. c. Mn finden und das Nichtvorhandensein von Mn in dem untersuchten Eisen nicht constatirt sei, und erwähnt das Resultat auch nur, weil Karsten daraus auf das Bestehen einer festen Verbindung für den Punkt der höchsten Kohlung von der Formel $Fe_4C$ geschlossen hat, welche die Zusammensetzung 94,62 Fe
5,08 C
zeigen müsste.

Indem Karsten mehrere graue Roheisensorten mit dem spiegeligen Eisen vergleicht, kam er zu dem Schlusse, dass das graue Eisen weniger Kohlenstoff enthalte als das weisse und zwar 0,04 im Mittel von 5 Analysen. Vf. hat diesen Unterschied nicht gefunden, vielmehr in 4 verschiedenen weissen Roheisensorten von Follonica und von Ria einen Gesammtkohlenstoffgehalt von 4,00—4,06, in zwei weissen Roheisensorten von ebenda 4,00 p. c. C.

In diesem Roheisen nähert sich also der Kohlenstoffgehalt dem des im Tiegel gekohlten, ja er kann denselben überschreiten, denn man hat bis 6 p. c. C gefunden; und es führt diese letztere Zahl zu der Annahme, dass, wenn ein im Zustande der Schmelzung gesättigtes Eisen durch Temperaturänderungen Kohlenstoff als Graphit ausscheidet, es in Berührung mit dem Kohlenfutter diesen Graphit, der ihm zwar adhärirt, aber nicht zu seiner Masse gehört, durch Neuaufnahme wieder ersetzt: es entsteht so ein mit Graphitkrystallen durchsetztes Eisen im Maximum der Kohlung.

Bei einem Versuche, der mit Roheisen von Ria angestellt wurde, erhielt Vf. das, was man eine Uebersättigung des Eisens mit Kohlenstoff nennen könnte; es wurde eine Gusseisenplatte während eines Monates im Cementirofen behandelt und es enthielt dieselbe vor der Cementation 4,05 p. c. und nachher 5,07 p. c. Gesammtkohlenstoff.

Diese und die früheren Zahlen zeigen deutlich, dass es unumgänglich ist, zur Erledigung der Frage über die Kohlung Versuche mit reinem Eisen zu machen, da der Einfluss des Mangans nicht zu beurtheilen ist.

Die Umwandlung von weissem Eisen in graues durch langsame Abkühlung zeigt an, dass das Eisen vorwiegend bei hoher Temperatur das Bestreben hat, sich mit Kohlenstoff zu vereinigen, sei es als chemische Verbindung oder durch Auflösung. Für die chemische Verbindung spricht einerseits die Beobachtung, dass auch bei sehr hohen Temperaturen das Eisen in Berührung mit überschüssigem Kohlenstoffe nur eine begrenzte Menge desselben aufnimmt und andererseits, dass aus Eisen durch Aufnahme eines völlig feuerbeständigen Körpers ein Product entsteht, das viel leichter schmelzbar ist, als reines Eisen. Dagegen bleibt zu beachten, dass bei langsamer Abkühlung das höchst gekohlte Eisen einen Theil des Kohlenstoffes als Graphit ausscheidet, worin man eine Analogie mit der Ausscheidung eines Salzes aus gesättigter warmer Lösung durch Abkühlung erblicken kann.

Alles führt also dazu, anzunehmen, dass im gekohlten flüssigen Eisen der ganze Kohlenstoff mit dem Metalle vereinigt ist; dieses höchst gekohlte Eisen kann auch im festen Zustande existiren, wie die schnelle Abkühlung zeigt; es findet keine Graphitausscheidung Statt, die metallische Masse bleibt homogen; durch langsame Abkühlung findet Graphitausscheidung Statt, und in dem Producte befinden sich: gebundener Kohlenstoff, freier Kohlenstoff und wahrscheinlich reines Eisen.

Zur Bestätigung dieser Ansichten wurde zu Unieux auf dem Hüttenwerke von Holtzer ein Versuch über die Kohlung des Eisens angestellt und zwar mit sehr

reinem manganfreien schwedischen Eisen, da man mit grossen Quantitäten operiren und also im Laboratorium das nicht anwenden konnte. Dasselbe zeigte die Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Fe | 99,61 p. c. |
| Mn | Spuren |
| C (gebunden) | 0,27 |
| Si | 0,07 |
| S | 0,04 |
| P | 0,016 |
| | 100,006 |

Die Stange wurde in Stücke von ungefähr 140 Grm. zerschlagen; 2 mit Kohle gefütterte Tiegel wurden mit je 10 Kilogrm. Eisenstücken chargirt, die Zwischenräume mit Kohlenstaub gefüllt und der Tiegel durch lutirte Deckel verschlossen. Hierauf wurden die Tiegel in einem Siemens-Ofen erhitzt. Eine Gusseisenplatte, die mit einem Giessrande versehen war, diente zur Aufnahme des geschmolzenen Metalles.

Der Ausguss des Tiegels Nr. II. fand Statt nach 2 Stdn. 50 Min.; die Masse war sehr flüssig, erstarrt zeigte dieselbe bei einer Dicke von 10—14 Mmtr. zwei fast gleich grosse Zonen ohne schwache Trennung: die untere Zone, schnell gekühlt durch Berührung mit der Gusseisenplatte, war weiss u. bestand aus einer Aneinanderlagerung von schmalen parallelen Lamellen, die nicht den Glanz des Spiegeleisen hatten; die obere Zone zeigte ein dunkles Grau und ein feines Korn. An einigen Stellen, wo beide Zonen ineinander übergingen, zeigte sich das Aussehen des halbirten Eisens.

Der Ausguss von Tiegel I. fand nach 9 Stdn. 10 Min. Statt bei einer Temperatur, wie sie zur Schmelzung sehr weichen Stahles nöthig. Das Metall war so heiss, dass es den Eisenstab auflöste, mit dem man die Kohlendecke verhinderte, mit aus dem Tiegel zu gehen. Die Eisenplatte vereinigte sich mit dem gekohlten Eisen an der Stelle, auf die der Strahl floss. Das Gussstück von einer Dicke von 13—16 Mmtr. fand sich in zwei vollständig begrenzte Zonen getrennt. Die untere abgeschreckte Zone war weiss, sie machte etwa $^1/_3$ der Dicke der oberen Zone aus, welche körnig und tiefgrau war. In den erkalteten Tiegeln fand sich keine Spur von Schlacke.

Bei diesem Versuche zeigte das Eisen also dieselben Eigenschaften wie das Roheisen des Hohofens: durch die schnelle Abkühlung in der Nähe der Form war dort weisses Eisen entstanden, der langsamer gekühlte obere Theil war graphitisch graues; die Quantität des in weisses Eisen umgewandelten gekohlten Eisens war grösser bei dem weniger heissen Gusse aus Tiegel II., kleiner bei dem heissen aus Tiegel I. Mangan, Silicium, Phosphor konnten auf das Resultat keinen Einfluss haben, da das dem Versuche unterworfene Eisen nur Spuren davon zeigte. Die Analyse zeigte folgende Zusammensetzung:

| | Gekohltes Eisen aus Tiegel II. 3 h. 4 m. erhitzt | | Gekohltes Eisen aus Tiegel I. 9 h. 10 m. erhitzt | Weisse Zonen Tiegel I. | | Graue Zonen Tiegel I. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eisen | 94,99 | | 95,01 | 95,15 | | 94,74 | |
| Geb. Kohlenstoff | 3,09 | 4,40 | 2,08 | 3,55 | 3,97 | 2,66 | 4,76 |
| Graphit | 1,31 | | 1,98 | 0,42 | | 2,10 | |
| | 99,39 | | 99,07 | 99,12 | | 99,50 | |

Der Gesammtkohlenstoffgehalt ist nahezu derselbe bei dem gekohlten Eisen

Nr. I., dem gekohlten Eisen Nr. II. und in der weissen Zone von Nr. I.; er ist merklich höher in der grauen Zone Nr. 1. Es führt dies zu der Ansicht, dass das gekohlte Metall beider Tiegel im flüssigen Zustande trotz der grossen Temperatur-Differenz denselben Kohlenstoff besass.

Keine der gekohlten Eisensorten I. und II. zeigte als Ganzes oder in den einzelnen Zonen die Zusammensetzung der Karsten'schen Formel $Fe_4C$ von 94,92 p. c. Fe und 5,08 p. c. C. Dagegen ist es bemerkenswerth, dass diese Producte aus Versuchen mit 10 Kilogrm., wie auch die oben erwähnten in Percy's Laboratorium mit kleinen Quantitäten, alle dieselbe Zusammensetzung zeigten, die sich der Formel $Fe_5C$ nähert. Bei den Schmelzversuchen zu Unieux war keines der Producte frei von Graphit; vernachlässigt man aber die geringe $^4/_{1000}$ betragende Menge Graphit der weissen Zone Nr. I., so würde diese fast genau die theoretische Zusammensetzung $Fe_5C$ haben und das gekohlte Eisen Nr. I., das bei sehr hoher Temperatur ausgegossen, hat genau die Zusammensetzung $Fe_5C$ von 95,9 p. c. Fe und 4,10 p. c. C; der Kohlenstoff war jedenfalls während der Schmelzung in seiner ganzen Menge mit dem Eisen vereinigt und während der Abkühlung ist, wie man annehmen könnte, durch Dissociation der Verbindung $Fe_5C$ die Graphitausscheidung erfolgt. Ueber die Constitution der so entstehenden Producte der graphitischen Eisen kann man nun zweierlei Ansichten haben. Entweder sieht man dieselbe als Gemenge von Graphit mit der Verbindung $Fe_5C$ und reinem Eisen an oder als Gemenge von Graphit mit anderen Polycarbureten. Letzteres ist jedoch um so weniger wahrscheinlich, als man damit zu gleicher Zeit annehmen müsste, dass sich Eisen und Kohlenstoff in allen Verhältnissen verbinden, was beispiellos in der Chemie wäre und nicht gut mit der durch obige Versuche bewiesenen Thatsache harmonirte, dass es eine Grenze der Kohlung giebt. Ueberdies zeigen bei den Producten obiger Versuche nach Abzug des Graphites die Reste keineswegs eine Zusammensetzung, die sich einer der Formeln $Fe_6C$—$Fe_7C$—$Fe_8C$—$Fe_9C$ fügten; es ist also kein Grund vorhanden, dieselbe anzunehmen. Unter der ersteren Anschauung, also bei Annahme einer Verbindung $Fe_5C$, berechnet sich für die Producte der Versuche zu Unieux, auf 100 bezogen, folgende Zusammensetzung:

| | Gekohltes Eisen | | Weisse Zone | Graue Zone |
|---|---|---|---|---|
| | II. | I. | I. | I. |
| Gekohltes Eisen $Fe_5C$ | 75,85 | 51,22 | 87,44 | 65,12 |
| Metallisches Eisen | 22,83 | 46,78 | 12,14 | 32,77 |
| Graphit | 1,32 | 2,00 | 0,42 | 2,11 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

So wahrscheinlich indessen auch die Existenz einer Verbindung $Fe_5C$ ist, so wird man dieselbe, wie auch die Karsten'schen Polycarburete, doch nicht annehmen dürfen, ehe es gelungen ist, dieselbe zu isoliren. Das wird bei der geringen Vereinigungskraft von Eisen zu Kohlenstoff grosse Schwierigkeiten haben.

Schliesslich wurde noch ein Versuch gemacht, um die bis jetzt nur von Karsten durch einen directen Versuch gezeigte Umwandlung von weissem Eisen in graues durch langsame Abkühlung zu constatiren. Es wurden 2 Tiegel mit je 15 Kilogrm. weissem spiegeligen Eisen von Ria chargirt und in einem Siemens-Ofen bei Stahlschmelztemperatur während 3 Stunden erhitzt; hierauf wurde der Ofen geschlossen und während 50 Stdn. abkühlen gelassen, wobei nach 36 Stdn. die Tiegel noch kirschroth waren. Nach dem Zerschlagen der Tiegel fand sich in beiden eine homogene Masse, die mit einer gelblich grünen Schlacke von 35 Mmtr. Dicke bedeckt war. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

| | Weisses Eisen | | Graues Eisen | |
|---|---|---|---|---|
| Geb. Kohlenstoff | 3,800 | 3,800 | 0,660 | 3,442 |
| Graphit | 0,000 | | 2,782 | |
| Silicium | 0,420 | | 0,660 | |
| Schwefel | 0,100 | | 0,020 | |
| Phosphor | 0,075 | | 0,080 | |
| Mangan | 2,585 | | 1,750 | |
| Eisen | 92,935 | | 93,945 | |
| | 99,915 | | 99,897 | |

An diesen Resultaten ist besonders bemerkenswerth, dass während der Umwandlung des weissen Eisens in graues mehr als ein Drittel Mangan verschwunden ist, eine Thatsache, die durch wiederholte analytische Untersuchung bestätigt wurde. (C. r. 80. 850; B.- u. Hüttenm.-Ztg. 34. 277.)

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber nordisches Diluvium in Böhmen**; von CREDNER. Die einstmalige Ausdehnung des Diluvialmeeres lässt sich durch Ermittelung der Verbreitung erratischer Blöcke und baltischer Feuersteine festsellen, deren Ablagerung durch schmelzende Eisberge überall im Gebiete jenes Meeres Statt fand. Die südliche Grenze des Vorkommens nordischer Geschiebe und Feuersteine entspricht deshalb der diluvialen Meeresküste. Mit Bezug auf denjenigen Theil der letzteren, welcher dem Königreich Sachsen angehört, findet man bei den neueren Autoren die Angabe, dass er in vielfachen Biegungen von Görlitz über Dresden und Wurzen in der Richtung nach Jena zu verlaufe und dass somit die Landstriche südlich von dieser Linie bereits damals dem europäischen Festlande angehört hätten. Diese Angabe ist eine irrige. Die alte Meeresküste verläuft vielmehr in mannigfaltigen Windungen von Reichenberg in Böhmen südlich von Zittau, über Schluckenau durch die sächsische Schweiz, macht dann einen starken nördlichen Bogen über Dresden, um sich dann am Fusse des Erzgebirges hin, südlich von Chemnitz und Zwickau bis in die Gegend von Werdau zu ziehen. Letztere Orte aber liegen etwa 10 geogr. Meilen südlicher wie das öfters als Küstenlocalität angegebene Wurzen. Das ganze Granulitgebirge, das erzgebirgische Rothliegende Bassin, das südlausitzer Plateau tragen nordisches Diluvium, waren also vom Diluvialmeer bedeckt, wie dies übrigens zum Theil schon aus dem Naumann'schen Arbeiten hervorgeht. Wollte man jedoch annehmen, dass diese nach den neueren Untersuchungen rectificirte, also im Vergleich zu früheren Darstellungen weit nach Süden gerückte Strandlinie zugleich die nördliche Küste des wirklichen europäischen Festlandes gebildet habe, so würde man sich eines neuen Irrthums schuldig machen. Das Diluvialmeer hat vielmehr die Lausitzer Gebirge nicht nur an ihrem Nordabfalle, sondern auch an ihrer Südseite bespült, — es hat sich mit anderen Worten das Diluvialmeer in Form einer Bucht oder eines Armes nach Nordböhmen hinein erstreckt, so dass die Gebirge und Hochplateaus der heutigen Südlausitz nicht die europäische Küste, sondern eine Insel oder eine langgezogene Landzunge vor derselben bildeten. Der Beweis für die Existenz einer böhmischen Diluvialbucht, welche an einer weiter unten zu erörternden Stelle mit der offenen nordischen Diluvialsee in Zusammenhang stand, wird durch das Vorkommen skandinavischer Geschiebe und nordischer Feuersteine in den quartären Kies- und Lehmablagerungen Nordböhmens geliefert. Dieselben liessen sich in einer dem südlichen Abfall der südlausitzer Gebirge begleitenden Zone nachweisen, die sich in einer Länge von etwa 7 geogr. Meilen, den Thalgehängen des Polzen entsprechend, von Pankratz am Ostfusse des Jeschkengebirges über Böhmisch-Leipa und Sandau bis nach Tetschen erstreckt, wo sie die Elbe erreicht. Aus der zwischen Pankratz und Böhmisch-Leipa gelegenen Gegend von Gabel erwähnte bereits O. FRIEDRICH und A. FRITSCH das Vorkommen von Feuersteinen. Bei Pankratz, Böhmisch-Leipa und Sandau gehören die zum Theil bryozoënreichen Feuersteine bis zu 18 Meter mächtigen Anhäufungen von wechsellagernden Schotter-, Kies- und Sandschichten an, bei Tetschen einem sandig-kiesigen Lehm, in welchem sie so häufig sind, dass Vf. aus einer nur wenige Quadratmeter grossen Wand desselben in 10 Minuten einige zwanzig Stück herausnehmen konnte. Ihre Grösse ist meist nur eine unbeträchtliche, — über faustgrosse Stücke kommen vor, sind aber selten. Vergesellschaftet sind die Feuersteine mit einheimischem Gesteins-Material, also Geröllen und Geschieben von Gneiss, Thonschiefer, Quarzitschiefer, Kieselschiefer und Kalkstein des Jeschken, sowie von Basalt, Phonolith und Quaderstein, namentlich aber Quarz. Nur selten hingegen findet sich mit ihnen Porphyre und Granite von unzweifelhaft skandinavischem Ursprung und dann von Nuss- bis Faustgrösse. Die feuersteinführenden Schotter-, Kies- und Sandablagerungen von

Pankratz sind bedeckt von einem Lehm, der ebenfalls ziemlich häufige Feuersteine enthält und deshalb unserem norddeutschen Geschiebelehm entspricht. Bei Tetschen hingegen und Böhmisch-Leipa tritt über den oben charakterisirten feuersteinführenden Schichten typischer Löss mit Landschnecken, Lössconcretionen und Säugethierknochen in 10 bis 15 Meter Mächtigkeit und in grosser Ausdehnung auf. Gar nicht unwahrscheinlich ist es übrigens, dass sich die Feuersteine an manchen der vom Vf. beobachteten Stellen nicht mehr auf ihrer ursprünglichen Lagerstätte im echten, alten Seediluvium befinden, dass sie vielmehr zum Theil (so bei Böhmisch-Leipa) von den während der jüngeren Diluvialzeit ihre Thäler einschneidenden oder erweiternden fliessenden Gewässern aus einem etwas höheren Niveau des sanften Gebirgsabfalles herabgeführt und mit dem deshalb so stark vorwaltenden einheimischem Materiale vermischt worden sind. Auf die Thatsache, dass nordisches Diluvium in Böhmen auftritt, dass die weite muldenförmige Einsenkung im Nordosten dieses Landes vom nordischen Diluvialmeere bedeckt gewesen ist, auf diese Thatsache hat die Möglichkeit, dass die beobachteten Diluvialablagerungen vielleicht zum Theil aufgearbeitet sind, natürlich keinen Einfluss. Es fragt sich nun, wo hat der Zusammenhang zwischen der böhmischen Diluvialbucht und der offenen norddeutschen Diluvial-See Statt gefunden? Wie Vf. an anderer Stelle zu zeigen gedenkt, liegt die obere Grenze des nordischen Diluviums in der Lausitz in einer Meereshöhe von über 407 Mtr., — trägt doch z. B. der Kottmarsdorfer Berg, welcher die genannte Höhe erreicht, auf seinem Rücken Feuersteine und erratische Blöcke. Die Gebirge und Bodenerhebungen aber, welche Böhmen von der Südlausitz trennen, nämlich der Jeschken, die Kalkberge, das Lausitzer Gebirge und das Rumburger Plateau besitzen sämmtlich eine Höhe, welche allerorts diejenige der oberen Grenze des nordischen Diluviums der Lausitz, also das Niveau von 410 Mtr. übersteigt, so dass die böhmische Diluvialbucht in nördlicher Richtung durch den genannten, damals in Form einer Halbinsel vom Isergebirge vorspringenden Gebirgszug von der offenen Diluvialsee geschieden war. Das niedrigere Sandsteinplateau der sächsisch-böhmischen Schweiz war es, welches einen Pass zwischen Erzgebirge und den Lausitzer Gebirgen bildete, von einem schmalen, durch hochaufragende Sandsteinklippen vielfach getheilten Arme des Diluvialmeeres überfluthet war, und somit letzterem den Zutritt in das noch tiefer gelegene Böhmische Becken gestattete. Dass sich in der sächsischen Schweiz bis zu mindestens 370 Mtr. Meereshöhe nordische Geschiebe finden, ist bereits durch Gutbier bekannt. Wir können somit die „Leitfossilien" des Diluviums, die baltischen Feuersteine und nordischen Geschiebe, von der norddeutschen Ebene aus über die niedrigen Theile der sächsischen Schweiz über Tetschen, Sandau und Böhmisch-Leipa bis an den Fuss des Jeschken verfolgen. Die Existenz einer diluvialen Meeresbucht ist also für Nordböhmen bewiesen. Ein Blick auf die Höhenschichten-Karte von Sachsen und Nordböhmen von Henry Lange zeigt, dass die Thalmulde, in welcher wir soeben eine böhmische Diluvialbucht erkannt haben und welche jetzt von dem Polzen und seinen Zuflüssen entwässert wird, über die Elbe hinweg reicht und hier mit der grossen noch tiefer gelegenen Bodeneinsenkung zwischen dem steilen Absturze des Erzgebirges und dem Mittelgebirge in offenem Zusammenhange steht, in welcher Aussig, Dux, Bilin und Brüx liegen und deren Boden ein Meeresniveau von überall weniger als 230 Mtr. innehält. Reichte das nordische Diluvialmeer dem jetzigen Elbthal bis Tetschen folgend in das nordöstliche Böhmen, so musste auch die Einsenkung zwischen Erzgebirge und Mittelgebirge von den nämlichen Wässern überfluthet sein, wenn auch Eisberge, welche die Zufuhr der Feuersteine und nordischen Geschiebe besorgten, vielleicht nicht bis dahin gelangt sein mögen. Mit Bezug auf die Geologie Sachsens aber ergiebt sich aus Obigem, dass der Nordfuss des Erzgebirges ebensowenig wie der der Lausitzer Gebirge die wirkliche Continentalküste des diluvialen Europa bildete, dass vielmehr beide Gebirge durch einen Streifen Wasser von dem südlich davon gelegenen Festlande getrennt waren. (Sitzungsbericht d. Leipz. naturf. Ges. 1875. 55.)

---

## Technische Notizen.

**Der Werth von Petroleum und Steinkohlentheer zur Gaserzeugung**, von A. Wagner. Diese Arbeit bildet eine Fortsetzung der bereits vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 575) mitgetheilten Untersuchung. Vf. bestimmt die Art der Zersetzung des Petroleums, und es ist am wahrscheinlichsten, dass dasselbe unter Abscheidung von Kohle in ein Gasgemenge von schwerem Kohlenwasserstoff, leichtem Kohlenwasserstoff, Acetylen und Wasserstoff zerfällt. Ferner wurde der Petroleumäther auf seine Fähigkeit, in der Hitze permanente Gase zu liefern, untersucht. Es zeigte sich, dass derselbe ein bemerkenswerth grösseres Gasquantum gab als raffinirtes Petroleum, und zwar ein Gas von vorzüglichster Leuchtkraft. Da Petroleumäther (auch Petroleumnaphta genannt) zu weit billigeren Preisen in den Handel kommt als raffinirtes Petroleum, so ist derselbe zur Leuchtgasgewinnung bei seiner sehr leichten Vergasungsfähigkeit sicher mit Vortheil zu verwenden; nur müssten bei der grossen Flüchtigkeit und hierdurch bedingten Feuer- und Explosionsgefahr der Naphta die nöthigen Vorsichtsmaassregeln bei Construction und Handhabung der hierzu dienenden Vergasungsapparate angewendet werden. — Vf. bespricht dann noch den Werth des Steinkohlentheers zur Erzeugung permanenter Gase und kommt zu folgendem Resultate: Es existirt keine

Methode, nach welcher man mit Vortheil aus Theer oder seinen Bestandtheilen Leuchtgas erzeugen kann. Am geeignetsten erweist sich noch das schwere Steinkohlentheeröl. Leichtes Steinkohlentheeröl, welches vor Allem Benzin enthält, eignet sich am wenigsten hierzu, ein Umstand, der allerdings so gut wie selbstverständlich ist, indem ja Benzol sich bei sehr hoher Temperatur bildet und deshalb in höchster Temperatur völlig unzersetzbar sein muss. Während die Kohlenwasserstoffe des rohen Petroleums, deren Kohlenstoffgehalt zwischen 83 und 86 p. c. liegt, sich so leicht in permanente Gase (im Sinne der Gastechniker gesprochen) zerlegen lassen, zerfallen die der Benzolreihe mit 92,3 p. c. Kohlenstoff in der Hitze nicht in solche. Umgekehrt können alle Bestandtheile des Leuchtgases (gleichgültig, ob aus Steinkohle, Petroleum oder irgend einem anderen Material gewonnen), nämlich leichter und schwerer Kohlenwasserstoff, Acetylen und Kohlenoxyd bei sehr hoher Temperatur Benzol bilden. Der schwere Kohlenwasserstoff zersetzt sich unter Ausscheidung von Kohle in leichten Kohlenwasserstoff, letzterer unter Bildung von Wasserstoff in Acetylen; ebenso liefern Kohlenoxyd und leichter Kohlenwasserstoff in der Hitze Acetylen unter Bildung von Wasser; das Acetylen bildet nun bei sehr hoher Temperatur Benzol. Jedenfalls muss also auch bei der Vergasung des Petroleums eine gewisse Menge von Benzol sich bilden. (Pol. J. **217**. 64.)

**Production der Berg- und Salzwerke im Preuss. Staate für das Jahr 1874 (verglichen gegen das Vorjahr).**

| | I. Productionsmenge | | II. Werth | |
|---|---|---|---|---|
| | 1874 Ctr. | 1873 Ctr. | 1874 Thlr. | 1873 Thlr. |
| a. Bergwerke | | | | |
| 1. Steinkohlen | 638,773665 | 646,958183 | 112,468174 | 118,055085 |
| 2. Braunkohlen | 174,332986 | 159,756649 | 10,489282 | 9,285209 |
| 3. Eisenerze | 41,802670 | 71,100106 | 5,956407 | 11,132300 |
| 4. Zinkerze | 8,870503 | 8,832230 | 3,646913 | 4,133507 |
| 5. Bleierze | 1,932051 | 1,931361 | 6,042095 | 5,858973 |
| 6. Kupfererze | 5,105921 | 5,700181 | 2,083983 | 2,374710 |
| 7. Manganerze | 243751 | 329440 | 208627 | 297830 |
| 8. Schwefelkies | 2,535938 | 2,562757 | 809447 | 929151 |
| 9. Silber- und Golderze | 111 | 118 | 33918 | 22954 |
| 10. Kobalterze | 5080 | 5719 | 47676 | 18427 |
| 11. Nickelerze | 6104 | 347 | 5075 | 4170 |
| 12. Antimonerze | 229 | 341 | 555 | 730 |
| 13. Arsenikerze | 46949 | 68901 | 7825 | 11484 |
| 14. Sonstige Vitriol- u. Alaunerze | 650739 | 549507 | 49443 | 53566 |
| 15. Bitumen | | | | |
| a. Asphalt | 475364 | 345000 | 122536 | 60500 |
| b. Erdöl | 770 | 770 | 8280 | 8280 |
| Zusammen | 874,842831 | 898,141610 | 141,980236 | 152,246866 |
| b. Salzwerke | | | | |
| 1. Steinsalz | 1,537958 | 1,575479 | 200836 | 265052 |
| 2. Sonstige Mineralsalze | | | | |
| a. Kalisalze | 2,559800 | 3,272000 | 325754 | 533715 |
| b. Bittersalze | 366 | 331 | 9272 | 9709 |
| 3. Siedesalz | 4,305664 | 3,822574 | 1,947451 | 1,715336 |
| Zusammen | 8,403788 | 8,670384 | 2,482813 | 2,523812 |

(Ztschr. für B.-, Hütten- und Salinenwesen **23**. 132.)

**Production der fiscalischen Berg-, Hütten- und Salzwerke im Preuss. Staate für das Jahr 1874 (verglichen gegen das Vorjahr).**

| | I. Productionsmenge | | II. Werth | |
|---|---|---|---|---|
| | 1874 Ctr. | 1873 Ctr. | 1874 Thlr. | 1873 Thlr. |
| **a. Bergwerke** | | | | |
| 1. Steinkohlen | 132,789064 | 133,251805 | 29,008589 | 32,248243 |
| 2. Braunkohlen | 8,494422 | 7,820716 | 660428 | 486034 |
| 3. Eisenerze | 1,203324 | 2,286315 | 187049 | 410152 |
| 4. Zinkerze | 57443 | 75312 | 106081 | 158192 |
| 5. Bleierze | 582171 | 592349 | 2,084002 | 2,046963 |
| 6. Kupfererze | 130113 | 191961 | 126695 | 174501 |
| 7. Silbererze | 111 | 118 | 33918 | 22954 |
| 8. Schwefelkies u. sonst. Vitriolerze | 37161 | 31,017 | 10375 | 12021 |
| 9. Kobalterze | — | 118 | — | 5074 |
| Summe a. | 143,293809 | 144,249711 | 32,217137 | 35,564134 |
| **b. Hüttenwerke** | | | | |
| 1. Roheisen | 368276 | 324974 | 573213 | 760651 |
| 2. Gusswaaren (2. Schmelzung) | 173086 | 226994 | 703330 | 1,128745 |
| 3. Maschinentheile | 29528 | 41250 | 348935 | 420169 |
| 4. Eisenfabrikate | 4034 | 6059 | 20712 | 32080 |
| 5. Stahlfabrikate (rohe) | 1174 | 890 | 19244 | 15789 |
| 6. Blei | 292600 | 267089 | 2,054785 | 2,168635 |
| 7. Kupfer | 2021 | 2508 | 53935 | 73901 |
| 8. Silber | 1072,0268 | 1203,516 | 3,077308 | 3,482324 |
| 9. Gold | 2,69186 | 2,12892 | 119866 | 93068 |
| Summe b. | 871793 | 870969 | 6,971328 | 8,175862 |
| **c. Salzwerke** | | | | |
| 1. Steinsalz | 1,537958 | 1,554069 | 200336 | 262385 |
| 2. Kalisalz | 2,505000 | 3,252000 | 320640 | 509028 |
| 3. Siedesalz | 2,313635 | 2,009771 | 1,029400 | 861195 |
| Summe c. | 6,356593 | 6,815840 | 1,550376 | 1,632608 |

(Ztschr. für B.-, Hütten- und Salinenwesen 23. 132.)

**Schlackenwolle**, von H. Meidinger. Unter dem Namen „Schlackenwolle" („mineralogische Baumwolle," C.-Bl. 1872. 239) wird seit einigen Monaten von mehreren Eisenhütten eine ockere, feinster Naturbaumwolle täuschend ähnliche Substanz in den Handel gebracht, die durch Einleiten von Dampf in einen Strahl flüssiger Schlacke dargestellt wird und neben vollkommener Unverbrennlichkeit und Unveränderlichkeit durch Wasser etc. die Eigenschaft eines sehr schlechten Wärmeleiters besitzt, wodurch sie sich zu mancherlei Verwendungen geeignet macht.

Vf. beschreibt zwei Muster, das eine von der Georgs-Marien-Hütte in Osnabrück, das andere von M. Rose u. Co. in Mannheim, als Vertreter der Fr. Krupp'schen Werke. Das erstere Fabrikat ist graulich von Farbe, das letztere rein weiss. Beide Muster enthalten noch zahlreiche feine Glaskügelchen, die bei dem ersteren durch schwärzlichen Farbenton sich deutlich hervorheben; bei dem weissen sind sie infolge schwach gelblichen Tones kaum sichtbar, geben sich aber sofort durch das Gefühl zu erkennen und fallen, wie auch bei dem anderen Muster, durch Schütteln heraus. Bei dem grauen Muster scheinen die Fasern im Allgemeinen grössere Länge zu besitzen, wenigstens ist der Widerstand beim Auseinanderziehen einer Probe grösser. Vf. fand bei beiden Mustern Fasern von 5 Cmtr. Länge, die meisten sind jedoch viel kleiner. Das weisse Muster enthält eine grosse Menge feinsten Pulvers, welches beim Angreifen einer Probe in die Poren der Hand dringt und unangenehmes brennendes Gefühl erzeugt. Vielleicht bildet sich solches Pulver überhaupt bei der Erzeugung der Substanz und ist solches bei dem grauen Muster durch Schütteln entfernt. Es könnte übrigens auch sein, dass die Substanzen verschiedene Sprödigkeit besitzen und dass das weisse

Muster brüchiger ist als das graue. Beim Zusammendrücken eines Bällchens in der Hand entsteht jedes Mal ein knirschendes Geräusch, wahrscheinlich vom Brechen der Fasern (vielleicht auch von ihrer Reibung); dieses Geräusch ist bei dem weissen Musterstücke grösser wie bei dem grauen und ist die Staubbildung dabei sehr vermehrt. auch ballt sich das weisse Muster dabei fester zusammen.

Beide Muster haben, schwach zusammengedrückt, wie es die Verwendung erheischt, ein nahes gleiches spec. Gew. von 0,1 bis 0,12, d. h. ein Cubikmtr. der Masse wiegt 100—120 Kilogrm. Die Masse ist zwar nicht hygroskopisch, aber zwischen ihren feinen Fasern vermag sie doch eine grosse Menge Wasser und zwar ihr beiläufig sechsfaches Gewicht einzuschliessen und festzuhalten; das Austrocknen geht dann nur sehr langsam, weil blos von der Oberfläche aus, vor sich, und weil die Wassermenge verhältnissmässig so sehr gross ist; ein mit Wasser getränkter Schlackenwollenbausch stellt fast einen massiven Wasserklumpen vor. (Spreu, bei nahe gleichem spec. Gew., hält blos das doppelte Gewicht Wasser zurück; Baumwolle und Wolle nehmen in Folge oberflächlichen Fettstoffes kein Wasser auf; wird bei Baumwolle der Fettstoff entfernt, so verhält sie sich ungefähr wie Schlackenwolle.)

Die Leitungsfähigkeit für die Wärme wird bei der Schlackenwolle ebenso gering sein, wie bei den anderen schlechtesten Wärmeleitern Wolle, Baumwolle etc. Ein Päckchen auf die Hand gelegt, ruft sofort das Gefühl von Wärme hervor, da die Wärmeabgabe an die Umgebung dadurch gehindert wird, die Oberfläche der Haut dadurch also wärmer wird wie im unbedeckten Zustande. Die Masse wird empfohlen zum Umhüllen von Dampf- und Windleitungen, Dampfcylindern, Reservoirs, als Stopfmaterial für Isolirwände in Wohnungen, Lazarethen, ferner zu Filtrirzwecken in Laboratorien und in chemischen Fabriken. Zur Umhüllung von Rohrleitungen wird nach Anweisung der Fabrikanten die Schlackenwolle in etwa 1 Quadratfuss grossen Stücken an das Rohr so hoch angelegt, wie dies durch ruhigen Druck der Hand ohne Schlacken möglich ist. Eine Lage von 8 Cmtr. Dicke genügt für die weitesten Rohre und wird die Wolle, auf dieses Maass zusammengedrückt, mit Bindfaden oder Draht so fest umwunden, dass sie an dem zu umwickelnden Körper haften bleibt. Nachdem anderthalb bis zwei Meter einer Rohrleitung auf diese Weise eingehüllt sind, wird das Ganze in grobes Packleinen eingenäht u. dieses dann zum Schutze gegen Eindringen von Wasser zweckmässig mit Theer angestrichen. (Nasse Schlackenwolle ist ein viel besserer Wärmeleiter als die trockene Substanz, ähnlich wie bei allen anderen schlechten Wärmeleitern. Für den Quadratmeter Fläche, auf diese Weise eingehüllt, sind etwa 4 Kilo Wolle erforderlich. Bei einem derartig eingehüllten Dampfrohre oder Cylinder ist Wärme aussen kaum fühlbar.

Die Schlackenwolle scheint auch ein sehr geeignetes Material zum Ausfüllen der feuerfesten Kassenschränke zu sein; sie ist um vieles leichter als Asche und hält den Durchgang der Wärme noch etwas besser ab. Vf. glaubt sie zu diesem Zwecke den Kassenschrank-Fabrikanten bestens empfehlen zu dürfen.

Die Georgs-Marien-Hütte in Osnabrück verkauft die Schlackenwolle in kleineren Partien zu 6 Mark pro 50 Kilo; bei Partien von 2500 Kilo zu 4,5 Mark pro 50 Kilo. (Badische Gewerbeztg. Pol. Notizbl. **30**. 200.)

**Amerikanische Fischblase (American isinglass).** Aus den eingesalzenen Schwimmblasen der Stockfische verstehen die Fischer von Island und Amerika einen Fischleim von vortrefflicher Qualität zu bereiten, obgleich ihnen die in Russland angewendete Methode völlig unbekannt ist. Mitunter wird aus New-York eine Art Fischleim in der Form von Streifen importirt, gewonnen aus der Schwimmblase der gewöhnlichen rothen Brasse (Merluccius vulgaris) oder wohl richtiger aus dem an den Küsten Amerikas unter diesem Namen bekannten Fische (Phycis Americanus). Die Blasen werden in Wasser erweicht, zwischen zwei eisernen Walzen gepresst, wobei sie sich bis zu einer Länge von $^1/_2$ Mtr. oder mehr ausdehnen, und sorgfältig getrocknet und verpackt auf den Markt gebracht.

Owen, dem es bekannt war, dass in den Flüssen Nordamerikas viele Störe zu finden sind, machte im Jahre 1851 den Statthalter von Canada auf die Verwerthung der Fischblase aufmerksam. Seitdem hat sich ein lebhafter Handel mit diesem Producte, welches man so lange mit den übrigen Eingeweiden des Störs weggeworfen hatte, entsponnen, und im Jahre 1853 wurden bereits 33 Ctr. aus Canada in die Vereinigten Staaten eingeführt. Es wird besondere Aufmerksamkeit auf die Präparation der Schwimmblase und der äusseren Haut des Speisecanales verwendet, und es ist die Methode, nach der man in Russland den besten Fischleim erzielt, adoptirt worden. (Ind.-Bl.: Pol. C.-Bl. **29**. 919.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Oct 28

No. 39. **Chemisches** 29. September 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Untersuchungen über die Eiweisskörper, erste Abhandlung, von P. Schützenberger. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 2. Allgemeine Chemie.

**Berthelot,** *Thermische Untersuchungen über die Cyanreihe.* Ausführliche Mittheilung über frühere Versuche. (Ann. Chim. Phys. [5] **5**. 433; C.-Bl. 1871. 562; 1873. 684; 1874. 315. 320.)

**L. Pfaundler,** Ueber *die beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser auftretenden Wärmen und Temperaturen* im Zusammenhange mit den Molecularwärmen u. Siedepunkten der dabei entstehenden Hydrate. (Wien. Sitzungs-Ber. **71**. 155; C.-Bl. 1875. 130.)

**L. Troost** und **P. Hautefeuille,** Calorimetrische Untersuchungen der *Siliciumverbindungen des Eisens und Mangans.* In ihrer letzten Mittheilung (C.-Bl. 1875. 401) haben die Vff. gezeigt, wie man mit Hülfe des Calorimeters zu erkennen im Stande ist, ob der Kohlenstoff im Gusseisen und in dem kohlenhaltigen Mangan chemisch gebunden oder blos aufgelöst ist. Da das Gusseisen, wenn man es durch Quecksilberchlorid zersetzt, etwas mehr Wärme entwickelt, als das darin enthaltene reine Eisen für sich entwickeln würde, stellten es die Vff. in die Kategorie der Explosivkörper oder der Lösungen. Das kohlenstoffhaltige Mangan dagegen entwickelt bedeutend weniger Wärme als das darin enthaltene Metall für sich, und hieraus leiteten die Vff. die Schlussfolgerung ab, dass im Augenblicke seiner Bildung eine beträchtliche Wärmeentwickelung Statt haben müsse, woraus wiederum folgt, dass das Kohlenmangan im Allgemeinen, besonders aber das von den Vffn. dargestellte $Mn_3C$ als bestimmte chemische Verbindungen aufzufassen seien. Dieselbe Methode nun wurde zur Untersuchung der Siliciumverbindungen des Eisens und Mangans in Anwendung gebracht.

1. Das *Siliciumeisen* widersteht nur dann dem Angriffe des Quecksilberchlorides, wenn es mehr als 14 p. c. Silicium enthält; alle daran ärmeren Gemische werden mit hinreichender Lebhaftigkeit gelöst, um calorimetrisch geprüft werden zu können. Mit 1 Grm. Substanz wurden folgende Resultate erhalten (W=Wärme entwickelt durch Auflösung der Siliciumverbindung; $W_1$=Wärme entwickelt durch Auflösung der Elemente):

| | W | $W_1$ | Differenz |
|---|---|---|---|
| Siliciumeisen mit 3,5 p. c. Si und 0,6 p. c. C | 970 Cal. | 970 Cal. | 0 Cal. |
| „ „ 7,0 „ 0,4 „ | 1050 „ | 1125 „ | 75 „ |
| „ „ 12,0 „ 0,4 „ | 1185 „ | 1295 „ | 110 „ |
| „ „ 14,0 „ 0,4 „ | 1270 „ | 1425 „ | 155 „ |

Hieraus ergiebt sich, dass die Wärmeentwickelung mit dem Siliciumgehalte zunimmt. Früher wurde gezeigt, dass die Chlorirungswärme des Gusseisens mit dem darin enthaltenen gelösten oder verbundenen Kohlenstoffe wächst. Da nun der bei dieser Auflösung abgeschiedene Kohlenstoff nichts zur Wärmeentwickelung beiträgt, so liess sich ohne Weiteres daraus schliessen, dass sich das Gusseisen unter Wärmeabsorption bildet. Bei der Auflösung von Siliciumeisen durch Quecksilberchlorid erhält man aber nicht nur Eisenchlorür,

sondern auch Siliciumchlorür. Die durch den Versuch gefundene Zahl entspricht also der Chlorirungswärme des Eisens plus der Verbrennungswärme des Siliciums. Man muss daher beide Werthe für sich allein berechnen. Durch frühere Versuche haben die Vff. gezeigt, dass die Chlorirungswärme des Eisens durch Quecksilberchlorid per Grm. gleich 827 Cal. ist. Was die für das Silicium geltende Zahl betrifft, so leiten die Vff. aus Versuchen, die sie früher (C.-Bl. 1870. 202) mitgetheilt haben, diejenige Wärmemenge ab, welche durch Umwandlung von 1 Grm. Silicium in Kieselsäurehydrat und gleichzeitige Reduction einer äquivalenten Menge von Quecksilberchlorid zu Calomel frei wird. Auf diese Weise ergeben sich 5140 Cal. für 1 Grm. krystallisirtes Silicium. Mit Hülfe dieser Daten sind die Zahlen in der Rubrik $W_1$ berechnet worden. Dieselben zeigen, dass die Verbindung des krystallisirten Siliciums und Eisens in solchen Verhältnissen, wie sie bei metallurgischen Processen Statt finden, fast gar keine Wärmeentwickelung hervorbringt.

2. *Silicium und Mangan* vereinigen sich bei hoher Temperatur. Die von den Chemikern beschriebenen Methoden geben Producte, welche bis 30 p. c. Silicium enthalten. Die Vff. haben Verbindungen von geringerem Gehalte dargestellt, indem sie ein Gemenge der 30 procent. mit Mangan, welches möglichst wenig Kohlenstoff enthielt, rasch bis zur Weissgluth erhitzten. Es wurden auf diese Weise 8,2- und 12 proc. Legirungen dargestellt, welche höchstens 1 p. c. Kohlenstoff enthielten. Diese werden durch Quecksilberchlorid rasch angegriffen und dabei ergeben sich folgende Zahlen, welche für 1 Grm. der Verbindung gelten:

| | W | $W_1$ | Differenz |
|---|---|---|---|
| Siliciummangan mit 8,2 p. c. Si und 1 p. c. C | 1330 | 2160 | 830 |
| „ „ 12 „ 1 „ | 1250 | 2280 | 1030 |

Die Zahlen der ersten Columne zeigen, dass die Wärmeentwickelung geringer wird, wenn der Gehalt an Silicium zunimmt, dass sich demnach das Siliciummangan dem Siliciumeisen entgegengesetzt verhält. Schon die Versuche über das Kohlenstoffmangan haben analoge Resultate ergeben und aus denselben konnte unmittelbar gefolgert werden, dass Mangan und Kohlenstoff sich unter Wärmeentwickelung vereinigen, die dadurch entstehenden Verbindungen als wahre chemische Verbindungen zu betrachten sind. Hier aber wird zu gleicher Zeit das Silicium mit angegriffen, und daher muss man die Chlorirungswärme des Siliciummangans mit der seiner Elemente vergleichen. 1 Grm. Kohlenstoffmangan mit 1 p. c. C würde nun auf Grund früherer Versuche 1910 Cal. und 1 Grm. krystallisirtes Silicium 5140 Cal. geben. Auf Grund dieser Zahlen sind die Werthe der zweiten Columne berechnet worden. Die 8,2 procent. Legirung giebt also $^2/_5$ und die 12 proc. $^1/_3$ Mal weniger Wärme als die in ihnen enthaltenen Elemente im freien Zustande entwickeln würden. Man muss daher das Siliciummangan ebenso wie das Kohlenstoffmangan als chemische Verbindung betrachten. (C. r. **81**. 264.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Sidot**, Untersuchungen über den *Einfach-Schwefelkohlenstoff*. Vor einigen Jahren (C.-Bl. 1872. 130) hat Vf. mitgetheilt, dass der Schwefelkohlenstoff im Lichte eine Zersetzung erleidet, indem sich ein farbloses Gas entwickelt u. eine rothe flockige Substanz daraus abscheidet. Er hat diese Versuche wiederholt und gefunden, dass es nichts Anderes als atmosphärische Luft war, da man bei den unter Luftabschluss angestellten Versuchen eine Gasentwickelung nicht beobachten konnte. Die genannte Zersetzung des Kohlenstoffes erfolgt dann ohne Erzeugung von Gas: Schwefel scheidet sich ab, welcher in Lösung bleibt, und braune Flocken schlagen sich nieder. Die Röhren, in welchen die Versuche ausgeführt wurden, waren U-förmig gebogen, 1 Mtr. lang und 15 Mtr. im Durchmesser. Der Apparat wurde ungefähr 2 Monate der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Nach Ablauf dieser Zeit konnte man die Wirkung als vollendet betrachten, denn sie wurde allmälig schwächer und schwächer in dem Maasse, als die Menge der abgeschiedenen Substanz sich vermehrte. Man filtrirte den Inhalt der Röhre, destillirte die Flüssigkeit und erhielt als Rückstand in der Retorte krystallisirten, etwas rothbraun gefärbten Schwefel. Die ausgeschiedene feste Substanz war an den Glaswänden haften geblieben und liess sich durch destillirtes Wasser leicht davon entfernen. Durch Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff, Filtriren und Waschen mit kaltem Schwefelkohlenstoffe wurde sie gereinigt. Man trocknete sie bei 150° im Wasserstoff- oder Luftstrome. Ihr Gewicht verhält sich zu dem des ausgeschiedenen Schwefels wie 3 : 4, d. h. wie 1 Aeq. Schwefel zu einem Aequivalent Schwefelkohlenstoff. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\Theta S$, und demnach erfolgt die Bildung nach der Gleichung $\Theta S_2 = \Theta S + S$. Der Einfach-Schwefelkohlenstoff ist ein kastanienrothes, geruch- und geschmackloses Pulver; sein spec. Gew. 1,66. Er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, Terpentinöl und Benzin. Durch Zweifach-Schwefelkohlenstoff und siedenden Aether wird er nur in sehr geringen Spuren gelöst; siedende Salpetersäure löst ihn zu einer rothen Flüssigkeit; mit höchst conc. Salpetersäure entzündet er

sich; Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure sind ohne Einwirkung; siedende Kalilauge löst ihn zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, aus welcher er durch Säuren wieder abgeschieden wird. Bei 200° beginnt er sich zu zersetzen, indem Schwefel destillirt und Kohle zurückbleibt. Hierbei entsteht immer etwas Zweifach-Schwefelkohlenstoff durch die Einwirkung des abgeschiedenen Schwefels auf das noch unzersetzte Sulphür. Erwärmt man den Einfach-Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Schwefel, so entsteht Zweif.-Schwefelkohlenstoff. Hierbei beobachtete man die Bildung farbloser Krystalle, doch in zu geringer Menge, als dass man sie hätte analysiren können. Vf. wird bei Fortsetzung seiner Untersuchungen die Natur dieses Körpers festzustellen suchen. (C. r. **81.** 32.)

**F. Kopfer**, Einwirkung verdünnter *Mineralsäuren auf Chlorkalk*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13.** 713; C.-Bl. 1875. 481.)

**J. H. Gladstone** und **A. Tribe**, Wirkung des *Kupferzinkelementes auf Chloroform, Bromoform und Jodoform*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13.** 508; C.-Bl. 1875. 406.)

**A. Joly**, Untersuchungen über die *Niob-* und *Tantalverbindungen*. (C. r. **81.** 267.)

**F. Jean**, Ueber die *Darstellung des Wolframmetalles* und die *Zusammensetzung des natürlichen Wolframs*. (C. r. **81.** 95.)

## 4. Organische Chemie.

**W. A. Tildin**, Einwirkung von *Chlornitrosyl auf Terpentinöl*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13.** 514; C.-Bl. 1875. 421.)

**N. Story Maskelyne**, Krystallographische Eigenschaften des *Nitrosoterpens*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13.** 518.)

**Th. Carnelley**, Einwirkung von *Schwefelkohlenstoff und Alkoholdämpfen auf rothglühendes Kupfer*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13.** 523; C.-Bl. 1875. 147.)

**C. Lea**, *Explosive Eigenschaften des Methylnitrates*. (Sill. Amer. Journ. [3] **10.** 22.)

**Ad. Renard**, Einwirkung des *elektrolytischen Sauerstoffs auf Glycerin*. Wenn man eine Mischung von 3 Thln. Glycerin und 2 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) der Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs unterwirft, so erhält man verschiedene Oxydationsproducte, unter denen Vf. auch reichliche Mengen Ameisensäure und Essigsäure, ferner Glycerinsäure, den ersten Aldehyd des Glycerins und endlich noch ein syrupartiges Product nachweisen konnte; letzteres ist ohne Einwirkung auf die Carbonate von Kalk und Baryt, giebt aber mit kaustischem Baryt behandelt eine in Alkohol unlösliche Verbindung, welche ziemlich genau der Formel $(C_3H_4O_4)_2Ba$ entspricht und welche die dem zweiten Aldehyd des Glycerins entsprechende Säure sein könnte. Der Glycerinaldehyd bildet eine weisse, amorphe, harte, zerbrechliche Masse von durchdringendem, an Ameisensäure erinnernden Geruche, schmilzt bei 92° und sublimirt bei höherer Temperatur, indem er sich theilweise zersetzt. Die Analyse ergab die Formel $C_3H_6O_3$. Er ist löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Seine wässrige Lösung, gemischt mit einer conc. Lösung von zweifach-schwefligs. Natron, erwärmt sich, doch konnte das Product der Reaction nicht isolirt werden. Die Lösung reducirt in der Kälte ammoniakalisches Silbernitrat unter Entstehung eines Silberspiegels; mit Ammoniak versetzt giebt sie beim Abdampfen Krystalle, die 36—37 p. c. Stickstoff enthalten. Mit oxydirenden Agentien (Salpetersäure oder Chromsäure) entsteht Ameisensäure; durch Ozon bildet sich Essigsäure. (C. r. **81.** 188.)

**R. de Silva**, Ueber die *reducirende Wirkung von Jodwasserstoff auf eigentliche und gemischte Aether* bei niedriger Temperatur. In der Absicht, durch *Aethyläther* einen nicht gesättigten Kohlenwasserstoff, der bei niederer Temperatur siedet, abzuscheiden, leitete Vf. durch das unter 0° abgekühlte ätherhaltige Gemenge einen Strom Jodwasserstoffgas. Dasselbe wurde in grosser Menge absorbirt und die Mischung lieferte bei der Destillation ein zwischen 70 und 80° übergehendes Product, welches sich als *Aethyljodür* erwies. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als Vf. zur Bestätigung einen zweiten Versuch ausführte, bei welchem wohlgetrockneter Athyläther allein zur Anwendung kam. Man erhielt eine schwach gefärbte Flüssigkeit, aus der sich nach dem Waschen und Trocknen Aethyljodür durch Destillation abscheiden liess. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24.** 50.)

Eine weitere Fortsetzung dieser Versuche mit Methyl-, Amyläthyl-, Amylisopropyl-, Methylpropyl-, Methylisobutyl- und Methylamyläther ergab ganz ähnliche Resultate, und Vf. stellt folgende allgemeine Resultate auf:

1. Wenn Jodwasserstoff auf einen eigentlichen Aether zwischen 0° und + 4° einwirkt, so tauschen sich 1 Mol. Wasserstoff der Säure u. eine Kohlenwasserstoffgruppe des Aethers aus, wodurch ein Alkohol und ein demselben entsprechendes Jodür entsteht.

2. Wenn Jodwasserstoff auf einen gemischten Aether zwischen 0° und + 4° wirkt, so tauschen sich ein Mol. Wasserstoff der Säure und das kohlenstoffärmere Radical des Aethers aus: es entsteht ein dem kohlenstoffreicheren Radical entsprechender Alkohol und ein dem kohlenstoffärmeren Radical entsprechendes Jodür.

3. Alle gemischten Aether, welche Methyl enthalten, werden durch Jodwasserstoff zwischen 0 und 4° in Methyljodür u. in einen dem anderen Radical entsprechenden Alkohol

umgewandelt. — Dieser letzte Fall ist eigentlich in dem zweiten Falle bereits inbegriffen. Vf. führt ihn deshalb besonders auf, weil diese Reaction sehr glatt verläuft u. weil sie unter Umständen werthvoll sein kann. Wenn z. B. ein gesättigter Kohlenwasserstoff von der Formel $C_n H_{2n+2}$ vorliegt, so ist es zwar leicht, ihn in das entsprechende Chlorid, $C_n H_{2n+1}Cl$ umzuwandeln, aber sehr schwer, das letztere in den entsprechenden Alkohol $C_n H_{2n+1}OH$ überzuführen. Verwandelt man aber jenes Chlorür durch eine methylalkoholische Kalilösung zuerst in den gemischten Aether $C_n H_{2n+1}—O—CH_3$, so kann man daraus mittels Jodwasserstoff leicht den Alkohol erzeugen. (C. r. **81**. 323.)

**R. D. Silva,** Ueber die Einwirkung von *Jodwasserstoff auf Aceton*. Reines, auf 0° abgekühltes Aceton absorbirt reichliche Mengen Jodwasserstoffgas und färbt sich dabei durch abgeschiedenes Jod; es findet daher Wasserstoffverbindung Statt. Wenn man das Gas bis zur vollen Sättigung einleitet, so erhält man eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei der Destillation jodirte Producte giebt, unter denen sich Isopropyljodür findet. Es scheint auch ein jodirtes Product darunter zu sein, welches bei 150° destillirt; oberhalb dieser Temperatur gehen nicht jodirte Verbindungen über. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 97.)

**Edm. J. Mills,** Ueber *Nitrotoluol*. 1. *Mononitrotoluol*. Toluol, frei von Benzol und von nahezu constantem Siedepunkte wurde durch allmäligen Zusatz von rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,48) nitrirt u. das Product in einem Dampfstrome destillirt. Zuerst ging unverändertes Toluol über und darauf eine Mischung von flüssigem und festem Nitrotoluol. Die beiden Isomeren können durch Abkühlen auf —170° und Filtriren mittels der Luftpumpe sehr vollständig getrennt werden. Das flüssige Nitrotoluol hatte einen constanten Siedepunkt und gab beim Abkühlen keine Krystalle mehr; das feste konnte nicht mit constantem Schmelzpunkt erhalten werden und zwar weder durch Sublimation, durch Krystallisation aus Weingeist nach vorgängiger Behandlung mit Nordhäuser Schwefelsäure, noch durch partielle Lösung in verdünntem Weingeist. Als mittlere Zahl ergab sich aus 120 Beobachtungen der Schmelzpunkt 51,31°. — 2. *Dinitrotoluol*, das Product der Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat auf gereinigtes Toluol, zwei Mal aus Naphta und darauf aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt im Mittel bei 69,23° (84 Beobachtungen, 2 Thermometer). Das aus flüssigem Mononitrotoluol durch Behandlung mit rother rauchender Salpetersäure in der Kälte bereitete bei 69,17° (30 Beobacht., 2 Thermom.); nach 19 Monate langer Aufbewahrung schmolz das Product bei 69,6°. Festes Nitrotoluol (unter Anwendung kleiner Mengen) giebt nach Behandlung mit rauchender Salpetersäure ein Dinitrototuol bei 69,17° (15 Beobachtungen). Als man 8 Mal so grosse Quantitäten zur Darstellung anwandte, wurde ein Product vom Schmelzp. 69,57° erhalten (36 Beobachtungen). — 3. *Trinitrotoluol*. Gereinigtes Toluol wurde mit rauchender Salpetersäure nitrirt und darauf mit einem Gemenge von Salpetersäure und Nordhäuser Schwefelsäure behandelt. Nach der Krystallisation aus Naphta und Weingeist wurde ein Product erhalten mit dem constanten Schmelzp. 78,85° (103 Beob., 3 Thermom.), welches sich selbst durch 36 stündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure nicht änderte. Flüssiges Nitrotoluol, vorher durch Abkühlen auf —17° und Destilliren gereinigt, wurde durch Erhitzen mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Nordhäuser Schwefelsäure in Trinitrotoluol umgewandelt. Man erhielt ein Product, welches bei 78,88° schmolz. Endlich wurde festes Mononitrotoluol eine Zeit lang mit rauchender Salpetersäure und Nordhäuser Schwefelsäure behandelt; allein das so erhaltene Product erlangte erst nach nochmaliger Wiederholung derselben Operation den constanten Schmelzpunkt 80,54°. (Philos. Magaz. [4] **50**. 17.)

**H. E. Armstrong,** Ueber *Isomerie in der Phenolreihe*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 590; C.-Bl. 1875. 422.)

**Wilm u. Ch. Girard,** Ueber die *Producte der Einwirkung von Oxalsäure auf Diphenylamin*, nach dem Verfahren von Girard und Laire. Die Vff. haben eine grössere Untersuchung begonnen, um die Bildungsweise und Constitution des bei dieser Reaction entstehenden blauen Farbstoffes festzustellen. Sie theilen vorläufig mit, dass sich unter den secundären Producten, welche bei der Bildung des Blau auftreten, eine krystallisirbare, bei 210—220° destillirende Verbindung findet, welche in Alkohol und Benzin löslich, in Wasser unlöslich ist und aus ihrer alkoholischen Lösung in orthorhombischen Prismen krystallisirt. Diese Verbindung ist *Formodiphenylamin*, $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\COH\end{matrix}\right)N$. Dasselbe bildet sich übrigens mit Leichtigkeit durch directe Einwirkung von Ameisensäure auf Dimethylamin unter Elimination von Wasser; durch Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Kohlenoxyd zersetzt. Mit reducirenden Substanzen (Natriumamalgam) sowie durch Oxydationsmittel (ammoniakalisches Silberoxyd) giebt es wieder Diphenylamin; durch Kali und Wasser spaltet es sich bei 140° in Ameisensäure und Diphenylamin. — Die Vff. beschreiben ferner das Acetodiphenylamin, einen sehr gut krystallisirenden Körper. Ferner das Benzyldiphenylamin, bei 94—96° schmelzend und bei 240° im Vacuum destillirend; das Oxatoluid schmelzbar bei 269° und ohne Zersetzung über 360° im Vacuum destillirend. Letzteres

wurde durch Poupinel analysirt. Was den blauen Farbstoff selbst betrifft, so beschreiben die Vff. das Verfahren zur Reindarstellung des fabrikmässig gewonnenen Productes, welches in einem löslichen Salze einer Sulphosäure besteht. Das direct erhaltene Blau ist unlöslich in Wasser und das Chlorhydrat eines complexen Amins, welches durch Condensation mehrerer Diphenylaminreste, die durch 1 Atom Kohlenstoff oder durch die Gruppe $CH$ oder $CH_2$ zusammengehalten werden, zu entstehen scheint. Mit trocknem Chlorwasserstoffe in der Wärme behandelt giebt es ein mit grüner Flamme brennendes Gas, welches ohne Zweifel Methylchlorür ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 99.)

**G. H. Beckett** und **C. R. A. Wright**, Ueber *Nicotin, Narcotin und Hydrocotarnin*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 573; C.-Bl. 1875. 422.)

**P. Weselsky**, Ueber neue *Derivate des Phloroglucins*. Wenn man stark verdünnte, wässrige Lösungen von Phloroglucin und salpetersaurem Anilin (oder Toluidin) mischt, und hierauf eine Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzubringt, so beobachtet man, wie sich aus den Anfangs klaren, weiterhin sich trübenden und bräunlichgelben, dann orangeroth werdenden Flüssigkeiten fast zinnoberrothe Niederschläge abscheiden, welche neue Verbindungen im rohen Zustande darstellen, aus denen durch Behandlung mit siedendem Weingeist dieselben in rothen Krystallwarzen erhalten werden können. — Aehnliche, sogleich krystallinisch sich ausscheidende Verbindungen erhält man, wenn man weingeistige Lösungen von Diazoamidobenzol (oder Toluol) mit einer weingeistigen Lösung von Phloroglucin mischt, dann gelinde erwärmt und hinstellt. Die Flüssigkeit verändert zunächst ihre Farbe, trüben sich dann und erstarren weiterhin zu einem Krystallbrei, welcher auf einem Filter so lange mit kaltem Weingeiste gewaschen wird, bis dieser nur sehr schwach gelb gefärbt abläuft. Nach dem Trocknen hat man dann verfilzte, sich in zusammenhängenden Massen vom Papier ablösende Haufwerke feiner Kryställchen von dunkel morgenrother Farbe, welche beim Zerdrücken mit einem glatten Pistill einen grünen Metallglanz annehmen. Sie lösen sich in etwas gröserer Menge nur in siedendem Weingeist; mit Leichtigkeit ferner in Alkalien und sind aus dieser rothen Lösung durch Säuren wieder abscheidbar. Auch concentrirte Schwefelsäure löst sie, wie es scheint, ohne sie zu zersetzen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 967.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**P. P. Dehérain**, Neue Untersuchungen über die *Keimung*. Bemerkungen gegen Leclerc (vgl. C.-Bl. 1875. 118. 245). (C. r. **81**. 198.)

**Ad. Mayer**, Ueber den Verlauf der *Athmung beim keimenden Weizen*. (Landwirthsch. Vers. St. **18**. 245.)

**Fr. Nobbe**, Beobachtungen und Versuche über die *Wurzelbildung der Nadelhölzer* (Landwirthsch. Vers.-St. **18**. 279.)

**J. Jobst** u. **O. Hesse**, Ueber die *Ditarinde*. Die Vff. beschreiben folgende aus derselben dargestellte Stoffe: Ditamin, Echikautschin, Echicerin, Echicerinsäure, Echitin, Echiteïn, Echiretin. (Ann. Chem. **178**. 49.)

**R. H. Chittenden**. Ueber *Glykogen* und *Glykokoll* in dem Muskelgewebe von *Pecten irradians*. (Sill. Amer. Journ. [3] **10**. 26.)

**B. Corenwinder**, Ueber die *Banculnuss*, die Frucht eines Baumes aus der Familie der Euphorbiaceen (Aleurites triloba), von den Molukkeninseln. Der Kern dieser Nuss enthielt 5 p. c. Wasser, etwa 62 p. c. Oel und 23 p. c. stickstoffhaltige Verbindungen (C. r. **81**. 43.)

**F. A. Hartsen**, Ueber *Chrysophyll*. Ueber das Vorkommen dieses Stoffes hat Vf. schon früher (C.-Bl. 1872. 525; 1873. 205) berichtet und war seit dem bestrebt, eine billigere Bereitungsweise zu finden. Man kann zum Ausziehen und Krystallisiren desselben an Stelle des Aethers starken Weingeist benutzen. Es genügt, die frischen Blätter mit starkem Weingeist auszuziehen, die Tinctur abzupressen u. bei einer kühlen Temperatur freiwillig verdunsten zu lassen. Man erhält dann einen Bodensatz von Fett und Chlorophyll, in welchem die prachtvollen goldglänzenden Kryställchen des Chrysophylls eingebettet sind. Ist das Verdunsten etwas vorgeschritten, so sieht man die glänzenden Kryställchen in der Flüssigkeit schweben und, wenn man auf dieselbe bläst, blitzartig sich hin- u. herbewegen. Das Chrysophyll wird dann dadurch isolirt, dass man den Bodensatz rasch mit etwas Petroleumäther schüttelt. Dieser löst das Chlorophyll und viel Fett, die Kryställchen des Chlorophylls bleiben mit etwas Fett und einem grauen Stoffe zurück, der dem Chlorophyll gleich durch Salzsäure smaragdgrün gefärbt wird. Aus diesem Gemenge kann man das Chrysophyll durch etwas Weingeist ausziehen und erhält man bei freiwilligem Verdunsten und öfterer Wiederholung immer reineres Chrysophyll. Durch conc. Schwefelsäure wird das Chrysophyll schön blau gefärbt. Vielleicht ist es identisch mit dem Xanthophyll von Fremy, jedenfalls aber kein Bestandtheil des Chlorophylls, sondern diesem einfach beigemischt. (Arch. Pharm. [3] **7**. 136.)

**G. Chancel**, Ueber das *Gummi des Weines* und dessen Einfluss auf die Bestimmung des Zuckers. Béchamp hat vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 408) aus dem Weine zwei Substanzen

isolirt, von denen die eine, wie Vf. zeigt, mit dem Gummikörper übereinstimmt, den Pasteur früher im Wein nachgewiesen hat. Vf. betrachtet diesen Körper als identisch mit der von Neubauer, Hoppe-Seyler, Schubert und anderen deutschen Chemikern im Wein aufgefundenen Substanz. Da er durch das Roussin'sche Reagens (Eisenchlorid und kohlensaurer Kalk) vollkommen ausgefällt wird, so ist er kein Dextrin, sondern von gummiartiger Natur. Wegen der reducirenden Wirkung, die er auf Kupferlösung ausübt, veranlasst er Schwierigkeiten bei der Zuckerbestimmung im Wein, worauf Vf. näher eingeht. (C. r. **81**. 46.)

**Béchamp** macht hierzu eine Bemerkung. (C. r. **81**. 242.)

**Th. Schlösing**, Ueber die Gesetze der *Vertheilung des Ammoniaks* im Weltmeer, in der Atmosphäre u. im Festlande. Auf die Wichtigkeit hierauf bezüglicher Untersuchungen hat Vf. schon früher (C.-Bl. 1875. 133) hingewiesen. Die Aufgabe, welche hier zu lösen ist, lässt sich in folgender Weise formuliren: Wenn zwei Massen verschiedener Mittel und eine sehr geringe Menge Ammoniak gegeben ist, zu bestimmen, in welcher Weise letzteres sich zwischen den beiden Mitteln theilt, und darzuthun, in welcher Weise diese Theilung von der Natur der Masse, der Temperatur der Mittel sowie von der Verbindungsweise des Ammoniaks mit Kohlensäure abhängt. Vf. hat sich mit derartigen Untersuchungen beschäftigt und giebt einige allgemeine Mittheilungen über dieselben, ohne in Einzelheiten einzugehen. (C. r. **81**. 81.)

## 8. Technische Chemie.

**Dürre**, Ueber die *Fortschritte des mechanischen Puddelns*, mit besonderer Berücksichtigung des Pernot'schen Ofens. (Pol. C.-Bl. **29**. 950.)

**S. Jenny**, Ueber *Türkischrothfärberei*. (Must.-Z. **24**. 242. 250.)

**F. Jean**, Ueber ein zur *Verfälschung des Guanos* benutztes Fabricat. Seit einigen Jahren kommen in Dünkirchen grosse Quantitäten (bis jetzt schon über 1 Mill. Kilogramm) einer braunen Substanz aus England her in den Handel, deren einzige Bestimmung darin besteht, den Guano zu verfälschen. Vf. hat eine Probe davon analysirt. Die Substanz besitzt in Bezug auf Farbe und Dichtigkeit die grösste Aehnlichkeit mit den gewöhnlich vorkommenden Guanosorten; sie ist geruchlos, neutral, fast ohne Geschmack, hinterlässt beim Glühen eine farblose Asche und kann in grossen Mengen mit Guano gemischt werden, ohne die Farbe oder das äussere Ansehen desselben zu verändern. Bei der Analyse fand man:

| | |
|---|---|
| Wasser | 16,80 |
| Schwefels. Kalk | 63,50 |
| Calciumphosphat | 22,06 |
| Kieselsäure | 0,50 |
| Kohlens. Kalk | 1,60 |
| Chlornatrium | 3,71 |
| Organ. Substanz | 1,80 |

Das Calciumphosphat enthielt Spuren von Eisen und Aluminium u. die organische Substanz 0,3 p. c. Stickstoff. Das Ganze stellt sich als ein Gemenge von Gyps und Calciumphosphat dar, und die organische Substanz, welche demselben sein guanoartiges Aussehen verleiht, fabricirt man in England durch Einwirkung von hoch gespannten Wasserdämpfen auf wollene Lumpen oder andere an Stickstoff reiche thierische Abfälle. Die Eigenschaft des Fälschungsmaterials, beim Glühen eine weisse Asche zu hinterlassen, kommt den Fälschern sehr gut zu statten, da die belgischen Landwirthe, welche fast allein die Abnehmer sind, gewohnheitsmässig den Guano dadurch prüfen, dass sie ihn in einem eisernen Tiegel glühen und nur diejenigen für ungefälscht halten, welche hierbei eine weisse Asche hinterlassen. (C. r. **81**. 197.)

---

# Untersuchungen über die Eiweisskörper*

### Erste Abhandlung

von

P. Schützenberger.

Trotz der zahlreichen, mit vielem Scharfsinne und Geschick ausgeführten Untersuchungen über die Eiweisskörper oder Proteïnsubstanzen ist die Constitution derselben doch noch immer nur ungenügend bekannt. Eine grosse Anzahl interessanter Thatsachen ist über diesen Gegenstand veröffentlicht worden, allein das Band.

---

*Eine vorläufige Notiz über diesen Gegenstand haben wir bereits früher (C.-Bl. 1875. 103. 279) gegeben.

welches sie vereinigt, fehlt; ebenso entbehren alle bis jetzt ausgesprochenen theoretischen Ansichten über die chemische Constitution des Albumins und seiner Verwandten der Controle und der experimentellen Stütze.

Ich glaube nicht zu weit zu gehen, wenn ich sage, dass diese Frage eine der dunkelsten in der Chemie und eines der wichtigsten Desiderate der Wissenschaft ist.

Nachdem ich beobachtet hatte, dass sich das Eiweiss und die ihm nahestehenden Körper durch einfache Hydratation fast vollständig in krystallisirbare und leicht zu untersuchende und zu bestimmende Substanzen spalten lässt, habe ich geglaubt, dass eine ausführliche Untersuchung dieser Spaltungsproducte wohl geeignet sein dürfte, einiges Licht auf die Geschichte dieser Körperclasse zu werfen.

Es ist überflüssig, auf die hohe Bedeutung derartiger Untersuchungen hinzuweisen; es genügt, daran zu erinnern, dass die Proteïnsubstanzen die Grundlagen der Organismen bilden und dass die Thier- und Pflanzenchemie oder die biologische Chemie ihrem grösseren Theile nach in nichts Anderem besteht als in einer Geschichte der Modificationen, welche die Eiweisskörper in dem Organismus erleiden, um einzusehen, dass diese Zweige der allgemeinen Physiologie ihre wichtigsten Fortschritte von einem genaueren Studium der Constitution der Proteïnsubstanzen erwarten dürfen. Wenn wir genau wissen werden, welche Producte jede derselben unter dieser oder jener Bedingung giebt, welches ihre näheren und nächsten Bestandtheile sind etc., so werden wir auch eine sichere Grundlage gewinnen, um die Resultate, welche die Analyse der Gewebe und der Flüssigkeiten des Organismus ergiebt, zu erklären. Andererseits erscheint dann auch die Hoffnung nicht ungerechtfertigt, dass es in einer früheren oder späteren Zukunft gelingen wird, diese so complicirten Körper selbst darzustellen und dadurch zu lernen, auf welche Weise sie im Pflanzen- und Thierkörper entstehen. Bezüglich der Resultate, zu denen ich gelangt bin, musste ich nothwendig zum Theil mit früheren Forschern zusammentreffen; allein was die vorliegende Arbeit charakterisirt, das ist der Umstand, dass alle in ihr zu beschreibenden Producte, mögen sie nun bisher als Derivate der Eiweisskörper aufgefunden sein oder nicht, das Resultat einer einzigen chemischen Reaction sind; übrigens glaube ich, die Analyse dieser Reactionsproducte hinreichend weit fortgesetzt zu haben, um sicher zu sein, dass mir kein irgend wichtiges Product entgangen ist. Kurz, ich darf behaupten, dass unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen das Eiweiss sich durch Hydratation eben nur in jene Körper spaltet und dass keine anderen Producte dabei auftreten. Wenn unter den Substanzen, von denen ich zu sprechen haben werde, sich nur bekannte und ihrer Constitution nach bestimmte Verbindungen befänden, so wäre das Problem von der Constitution der Eiweisskörper als gelöst zu betrachten; allein dies ist doch nur zum Theil der Fall. Ausser wohl charakterisirten Substanzen bin ich auch anderen begegnet, von denen eine jede wiederum eine besondere, wenn auch weniger verwickelte Untersuchung beansprucht. Trotzdem bin ich im Stande, die Constitutionsgleichung des Albumins auf Grund seiner nächsten Bestandtheile zu geben, und nur einige werden unbekannt bleiben, nicht sowohl nach ihrer procentischen Zusammensetzung und ihren Eigenschaften, als vielmehr nach der Anordnung der Atome in ihren Molekülen. Obwohl sich meine Untersuchungen in zusammenhängender Weise bis jetzt nur auf das Hühnereiweiss erstreckt haben, so kann ich doch nach einzelnen, über das Caseïn gewonnenen Beobachtungen voraussehen, dass sie sich auch mit einigen Modificationen auf das Caseïn und auf andere Eiweisskörper, die ich später in den Kreis derselben hineinzuziehen gedenke, ausdehnen lassen werden.

Wenn man durch Wärme coagulirtes Hühnereiweiss mit Barythydrat erhitzt, so spaltet es sich unter Fixation der Elemente des Wassers in grösstentheils krystallisirbare Producte, deren Studium den Hauptgegenstand der vorliegenden Abhandlung ausmachen wird.

Getrocknetes Hühnereiweiss, wie es im Handel zu haben ist, wurde in seinem

5—6 fachen Gewichte Wasser gelöst, die Lösung durch Leinwand filtrirt, schwach mit Essigs. angesäuert und dann im Dampfbade vollständig coagulirt. Das Coagulum wurde durch einen Spitzbeutel filtrirt, mit warmem Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und ein zweites Mal gewaschen. In anderen Fällen, wo es sich darum handelte, für die Analyse bestimmte Substanzen zu gewinnen, habe ich Eiweiss benutzt, welches vorher nach dem Verfahren von WURTZ gereinigt worden war. Gewöhnliches Hühnereiweiss wurde mit Wasser geschlagen und durch eine angemessene Menge von basisch essigs. Blei gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde in Wasser vertheilt, durch Kohlensäure zersetzt, filtrirt und das Filtrat durch Wärme coagulirt. Die geringe Menge Blei, welche in der Lösung verblieb und durch das Eiweiss beim Coaguliren mit niedergerissen wurde, konnte die Resultate nicht beeinflussen; übrigens kann man dieselbe leicht in Rechnung ziehen, indem man sie bestimmt.

Das so erhaltene Coagulum, welches mir als Ausgangspunkt meiner Untersuchungen diente, wird von den Chemikern als ein Gemenge mehrerer, in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung einander sehr nahe stehenden Substanzen betrachtet. Als charakteristischste Unterschiede derselben geben die verschiedenen Beobachter das Rotationsvermögen und die Gerinnungstemperatur an. Jetzt beim Beginne meiner Untersuchungen brauche ich auf Unterschiede dieser Art noch kein Gewicht zu legen. Später, wenn die Resultate glatter und vollständiger sein und wenn die Methoden der Analyse sich hinreichend vervollkommnet haben werden, kann man die Untersuchung von diesem Gesichtspunkte aus wieder aufnehmen u. zusehen, ob die Differenzen in den Eigenschaften der Eiweisskörper durch eine geringe Differenz in der qualitativen oder quantitativen Constitution derselben bedingt sind; doch dies ist eine Frage, die bei allen Eiweisssubstanzen aufzuwerfen ist und die ich gegenwärtig noch nicht zu berühren habe.

Ich habe die Einwirkung des Barythydrates nicht allein auf das coagulirte Albumin, sondern auch auf zwei interessante Abkömmlinge desselben, welche durch die Einwirkung warmer verdünnter Schwefelsäure daraus erhalten werden, studirt. Deshalb will ich zunächst in Bezug auf letzteren Punkt meine Beobachtungen mittheilen.

*Einwirkung siedender verdünnter Schwefelsäure auf Eiweiss.* Coagulirtes und feuchtes Albumin, in einer etwa 1 Kilogrm. trocknen Albumins entsprechenden Menge, wurde in 6—8 Lit. Wasser vertheilt, mit 200 Grm. Schwefelsäure von 66° B. versetzt und darauf $1^1/_2$—2 Stunden lang durch Dampf oder im Wasserbade erhitzt. In beiden Fällen muss man eine Verminderung des Flüssigkeitsvolumens vermeiden, damit sich nicht an den Wänden der Schale braune Producte ansetzen, welche schwer zu beseitigen sind. Geschieht dies, so färbt sich die Flüssigkeit nur sehr schwach, das Eiweiss löst sich zu kleinen Klümpchen auf u. das Ganze verwandelt sich schliesslich in ein weisses homogenes Mus. Um eine gleichmässigere Wirkung zu erzielen, kann man die Operation, sobald sich der grösste Theil des Eiweisses in Klümpchen zertheilt hat, unterbrechen, das Ganze mittels einer Bürste durch ein engmaschiges Sieb treiben und dann das Sieden bis auf die angegebene Zeitdauer fortsetzen. Nach $1^1/_2$—2 stündiger Wirkung überlässt man das Ganze der Ruhe und erhält eine klare Flüssigkeit, welche über einem aus homogenen Flocken bestehenden Bodensatze steht, der die grösste Aehnlichkeit mit frisch gefälltem Kieselsäure oder Thonerde hat. Man filtrirt durch einen Spitzbeutel aus Filz und wäscht den Niederschlag so lange aus, als das Waschwasser noch eine saure Reaction zeigt.

Die auf dem Filter zurückgebliebene Masse ist weiss, geschmacklos und von sehr schwach saurer Reaction; sie trocknet zu einer zerreiblichen Masse ein, die sich in kleine unregelmässige, polyedrische, durchscheinende gelbliche Fragmente vertheilt und beim Zerreiben ein fast weisses, nicht hygroskopisches, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver giebt.

Verlag von QUANDT & HAENDEL in Leipzig.

Durch alle Buchhandlungen ist zu beziehen:

# Jahrbuch der Erfindungen

und

**Fortschritte auf den Gebieten der Physik und Chemie, der Technologie und Mechanik, der Astronomie und Meteorologie.**

Herausgegeben von

Dr. H. Hirzel, Professor an der Universität Leipzig — und — Dr. H. Gretschel, Professor an der Bergakademie Freiberg.

I—X Jahrgang. 1865—1874.

Mit vielen in den Text gedruckten Abbildungen.

I. Jahrg., 1865. Preis Rt. 1 1/2 = 4 M. 50
II. Jahrg., 1866. Preis Rt. 1 1/2 = 4 M. 50
III. Jahrg., 1867. Preis Rt. 1 2/3 = 5 M. —
IV. Jahrg., 1868. Preis Rt. 1 2/3 = 5 M. —
V. Jahrg., 1869. Preis Rt. 1 2/3 = 5 M. —
VI. Jahrg. 1870., Preis Rt. 1 11/12 = 5 M. 75
VII. Jahrg., 1871., Preis Rt. 1 3/4 = 5 M. 25
VIII. Jahrg., 1872. Preis Rt. 1 3/4 = 5 M. 25
IX. Jahrg., 1873. Preis Rt. 1 3/4 = 5 M. 25
X. Jahrg., 1874. Preis Rt. 1 5/6 = 5 M. 50

XI. Jahrgang, 1875 (im Herbst 1875).

## Auszug aus dem Inhalt des I.—X. Jahrganges.

### Astronomie.

Neu aufgefundene kleine Planeten. — Neu aufgefundene Kometen. — Sternschnuppen, Feuerkugeln und Meteore. — Untersuchungen über die Oberflächen d. Körper unseres Sonnensystems. — Die veränderlichen Sterne. — Die mitteleuropäische Gradmessung. — Die Beobachtung der nächsten Venusdurchgänge durch die Sonne. — Uebersicht der wichtigsten Elemente des Sonnensystems. — Die totale Sonnenfinsterniß vom 25. April 1865. — Astrophotometrie. — Untersuchungen der Spectra von Fixsternen und Nebelflecken. — Der Einfluß der Bewegung der Gestirne auf die Brechung des Lichtes. — Einfluß der Ebbe und Fluth auf die Länge des Sterntags. — Neue Untersuchungen über die physische Beschaffenheit des Sonnenkörpers. — Daubrée's Eintheilung der Meteoriten. — Der Doppelstern Sirius. — Die totale Sonnenfinsterniß vom 18. Aug. 1868. — Der Durchgang des Merkur durch die Sonne am 25. Nov. 1868. — Ueber die den Fall der Meteoriten begleitenden Erscheinungen. — Ueber die Sternschnuppensubstanz. — Die totale Sonnenfinsterniß vom 7. Aug. 1869. — Ueber die Häufigkeit des Auftretens der Sonnenflecken. — Ueber die Constitution des Mondes. — Spektroskopische Untersuchungen der Planeten. — Ueber die Temperatur und physische Beschaffenheit der Sonne. — Ueber die Periodicität und heliographische Verbreitung der Sonnenflecken. — Das Rotationsgesetz der Sonne und der großen Planeten. — Das Spectrum der Protuberanzen. — Die totale Sonnenfinsterniß vom 22. Decbr. 1870. — Die Linie des Datumwechsels auf der Erde. — Wiederaufgefundene Planetoiden. — Zöllners Theorie der Kometen. — Die Sonnenfinsterniß vom 12. Decbr. 1871. — Der elektrische Zustand der Sonne. — Die Temperatur der Sonne. — Nebelflecke und Sternhaufen. — Die Sternwarte zu Bothkamp. — Intensität des Lichtes von Sonnenflecken. — Zöllners spektroskopisches Reversionsfernrohr. — Die großen Planeten und ihre Monde u. s. w. u. s. w.

### Physik und Meteorologie.

Die Umwandlung der sehnigen Textur des Schmiedeeisens in eine grobkörnig-krystallinische. — Durchdringlichkeit der Metalle bei hohen Temperaturen. — Die mechanische Wärmetheorie. — Ueber Eismaschinen. — Ueber die Bildung des Eises im Meere. — Untersuchungen über die Spectra verschiedener Lichtquellen (Spectral-

analyse). — Ruhmkorff's Funkeninductor und seine Anwendungen. — Anwendungen der Electricität. — Der Pantelegraph von Caselli. — Versuche über das Ausfließen fester Körper unter starkem Drucke durch enge Oeffnungen. — Neue Luftpumpen-Constructionen — Das mechanische Aequivalent des Lichtes. — Die Polarisation des Lichtes. — Fortschritte in der Photographie. — Das Sieden des Wassers. — Hankel's neue Theorie der elektrischen Erscheinungen. — Neuer Apparat zur Erregung von Elektricität. — Die Polarisationsbatterie von Thomsen. — Neue Thermosäulen. — Der Höhenrauch. — Glaishers Luftballonfahrten und ihre Ergebnisse. — Die Diffusion von Flüssigkeiten durch Membranen. — Der Durchgang von Gasen durch Colloïdscheidewände und glühende Metallwandungen. — Ansell's Apparat zur Erkennung schlagender Wetter. — Die Theorie der Bewegung des Wassers in Flüssen und Kanälen. — Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles. — Die chemische Harmonika. — Die Ausdehnung des Wassers und Quecksilbers durch die Wärme. — Die Ausdehnnng der Metalle und Metall-Legirungen. — Die Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme. — Beschreibung neuerer Thermometer. — Theorie der überhitzten Wasserdämpfe. — Die Holtz'sche Influenzmaschine. — Die neuen Fortschritte der Galvanoplastik. — Die Legung des atlantischen Telegraphenkabels. — Die Metall- oder Aneroïdbarometer. — Neue akustische Apparate von Rud. König in Paris — Der Wellen-Apparat von A. Crova. — Der Schlieren-Apparat von A. Töpler. — Foucault's Heliostat. — Das Phosphoroskop von Becquerel. — Die Aenderung des Brechungs-Index mit der Temperatur. — Neue magnet-electrische und dynamo-elektrische Maschinen. — Selbstregistrirende meteorologische Instrumente. — Ueber den Ursprung des Föhn. — Das Polarlicht. — Graham's Untersuchungen über die Absorption von Wasserstoff durch Palladium. — Regnault's und Kundt's Untersuchungen über die Fortpflanzung der Schallwellen in der Luft. — Apparate zum Studium der Interferenzerscheinungen. — Angströms und Thalén's Untersuchungen des Sonnenspectrums. — Polarisation des Lichtes. — Der Wärmeregulator von Hipp. — Untersuchungen über die dunklen Wärmestrahlen. — Neue galvanische Elemente. — Herstellung galvanischer Abdrücke aus Eisen. — Das elektrische Licht. — Die Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten. — Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer andern. — Ueber Blasenbildung in cylindrischen Röhren. — Apparate zum Studium der Schwingungserscheinungen. — Die Herstellung vollkommen ebener Spiegel. — Ueber die Constitution der leuchtenden Spectra. — Ueber die Wellenlängen der Spectrallinien der Metalle. — Chemische Wirkungen des Lichtes. — Untersuchungen über die Ausdehnung fester Körper und von Gasen. — J. R. Mayer's calorischer Kraftmesser. — Der telegraphische Wasserstandszeiger von Hasler. — Die Wärmestrahlung des Mondes und der Fixsterne. — Neue Barometer-Constructionen. — Barometrisches Höhenmessen. — Neue optische Methode zur Analyse der Schwingungen tönender Luftsäulen. — Akustische Analyse der Vocalklänge. — Ueber die Musik der Insecten. — Bestimmung der Spannung von Trägern und andern Constructionstheilen auf akustischem Wege. — Neue Spectralapparate. — Einfluß der Dichtigkeit und Temperatur auf die Spectra glühender Gase. — Ueber die Erscheinungen der Fluorescenz. — Ueber Siedeverzüge und Dampfkesselexplosionen. — Einfacher Regulator für elektrisches Kohlenlicht. — Die chemische Intensität des Sonnenlichtes — Ueber Staubregen. — Theorie des Hagels. — Spektrum des Nordlichtes. — Apparate zur Demonstration des Parallelogramms der Kräfte. — Apparat zur Demonstration der Gesetze der schiefen Ebene. — Der Fallapparat von Edelmann. — Der Stoß elastischer Körper und die Stoßzeit. — Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. — Capillarerscheinungen. — Spannung der Flüssigkeitsoberfläche. — Neues Manometer von Regnault. — Einfluß der Bewegung auf die Wellenlänge eines schwingenden Körpers. — Einfluß des Luftwiderstandes auf die Schwingungen tönender Körper. — Das Colorimeter von Salleron. — Erythroskop und Melanoskop. — Steins Theorie der Körperfarben. — Anomale Dispersion. — Spectra einfacher Gase. — Hagenbach's Untersuchungen über Reibungselektricität. — Edlund's Theorie der Elektricität. — Ueber den Ursprung des Erdmagnetismus. — Poëy's neue Eintheilung der Wolken. — Neuere Untersuchungen über das Nordlicht. — Theorie der Lichtbewegung. — Wolf's Photometer. — Die Benutzung des Spectroskopes zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chem. Analyse. — Hagenbach's Untersuchungen über Fluorescenzerscheinungen. — Ueber Abendlichter. — Die Messung hoher Temperaturen. — Pflanzenelektricität. — Dauer des elektrischen Funkens. — W. v. Bezold's Versuche über die Lichtenberg'schen Figuren. — Reye's

Theorie der Wirbelstürme. — Optische Theorie des Nordlichtes. — Einfluß der Torsion auf die absolute Festigkeit von Metalldrähten. — Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten. — Joule's Apparat zur Verdünnung der Luft. — Die Transspiration der Gase. — Beobachtungen über die akustische Klarheit oder Trübung der Atmosphäre. — Hilfsmittel zum Sichtbarmachen von Schallschwingungen. — Melde's Wellenapparat. — Neue Messung der Lichtgeschwindigkeit. — Die Grenzen der Leistungsfähigkeit der Mikroskope. — Smith's Apparat zur Messung der Spectralfarben. — Graphische Darstellung der Absorptionsspectren. — Doppelbrechung und Polarisation. — Chemische Wirkungen des Lichts. — Neue Thermometer zur Messung der Meerestemperatur. — Photographischer Apparat zu Tiefseemessungen. — Ausdehnungscoefficienten einiger Gase. — Polarisationsbatterie von Planté. — Luftbatterie von Gladstone und Tribe. — Pflanzenelektricität. — Beziehungen zwischen den capillaren und elektrischen Erscheinungen. — Erscheinungen bei Funkenentladungen. — Der elektrische Widerstand der Metalle. — Stabmagnetismus. — Der internationale Meteorologencongreß in Wien. — Die physikalische Einwirkung des Waldes auf Luft und Boden u. s. w. u. s. w.

## Mechanik und mechanische Technologie.

Die Rechenmaschine von Thomas. — Die Dampfmaschine und ihre Concurrenten. — Straßenlocomotiven und Pferdebahnen. — Pneumatische Packet- und Personenbeförderung. — Feuerungsanlagen. — Neuere Dampfkesselconstructionen. — Verbesserungen an den Dampfmaschinen. — Die hydraulische Presse und ihre neueren Anwendungen. — Die Luft als Motor. — Die Flachsindustrie. — Ursachen der Dampfkessel-Explosionen. — Verwendung des überhitzten Dampfes in den Dampfmaschinen. — Wassersäulenmaschinen. — Reactionspropeller. — Rauchverzehrungsapparate. - Gaskraftmaschinen. — Hydraulische Motoren. — Das telodynamische Kabel von Hirn. — Das Hirn'sche Pandynamometer. — Entwickelung der Nähmaschinen-Industrie. — Die Strickmaschine. — Neue Pumpenconstructionen. — Die Pacific-Eisenbahn. — Der Suez-Canal. — Der Mont-Cenis-Tunel. — Die Verwendung comprimirter Luft zum Maschinenbetrieb. — Die Luft-Dampfmaschine. — Selbstthätiger Feuerungs-Apparat von Dillwyn-Smith. — Der Regulator von Eduard Buß. — Die Wassersäulenmaschine von A. Schmid in Zürich. — Der gegenwärtige Stand der Luftschifffahrt. — Drathseilbahnen. — Schneiden und Poliren mittelst eines Sandstrahles. — Einige für die Technik bemerkenswerthe Geschwindigkeiten. — Der Amsterdamer Nordseecanal u. s. w. u. s. w.

## Chemie und chemische Technologie.

Das Wesen und die Principien der modernen Chemie. — Ueber die allotropischen Zustände des Sauerstoffs (Ozon und Antozon). — Darstellung des Magnesiums. — Darstellung des Aluminiums. — Die neuesten Fortschritte in der Eisen- und Stahlerzeugung. — Die neuesten Fortschritte in der Schwefelsäurefabrikation. — Die Sodafabrikation. — Das Staßfurter Salzlager. — Die Barytindustrie. — Der gegenwärtige Stand der Stearinsäurefabrikation. — Die als Leuchtstoffe dienenden Kohlenwasserstoffe. — Hydraulische Eigenschaften des Magnesia (M.-Cement). — Neue Metall-Legirungen. — Uebersicht der wichtigeren Gruppen der Kohlenwasserstoffe. — Darstellung von Leuchtgas aus Petroleum. — Neue Gas-Brenner-Constructionen. — Fette, fette Oele und verwandte oder daraus darstellbare Producte (Mittel z. Unterscheidung verschied. fetter Oele. Bleichen des Palmöls). — Liebig's Methode der Zubereitung des Kaffees als Getränk. — Uebersicht der Anilin- und Toluidin-Farben-Industrie. — Fabrikation des Blutalbumins. — Kolbe: Ueber die wissenschaftlichen Aufgaben, welche die heutige Chemie vorzugsweise zu behandeln hat. — Bunsens Flammenreactionen. — Sauerstoffbereitung im Großen. — Darstellung von reiner Phosphorsäure. — Amalgamation des Goldes, Silbers ꝛc. zu techn. Zwecken. — Darstellung und Verwendung der übermangansauren Salze. — Darstellung von schwefelsaurer Thonerde im Großen. — Michaelis: über die Natur und Darstellung des Portland-Cementes. — Ueber die verschiedenen Theorieen zur Erklärung der Gährungsprocesse. — Darstellung von Zinnsalz. — Ueber die Ursachen der Feuerbeständigkeit der Thone. — Magnesia als feuerfestes Material. — Technische Verwendungen des Chlorcalciums. — Glas und Glasfabrication. — Versilberung und Vergoldung des Glases. — Die Petroleum-Industrie. — Bestimmung des Gerbstoffgehaltes der verschiedenen zum Gerben dienenden Rohstoffe. — Darstellung von farb-

loser Gelatine. — Darstellung des Indigcarmins. — Krappfarbstoffe und Krapppräparate. — Filtriren und Auswaschen der Niederschläge. — Darstellung reiner Flußsäure. — Constitution und Darstellung des Clorkalks. — Darstellung reiner Salzsäure. — Graphit. — Reinigung des käuflichen Antimons. — Einige kupferhaltige Legirungen. — Die Zinkindustrie. — Thonwaaren, welche beim Trocknen oder Brennen nicht schwinden. — Verplatinirung von Thonwaaren. — Ueber Gyps und Cement. — Darstellung von Natrium im Großen. — Das Natrium in der Zündwaarenfabrikation. — Abscheidung des Schwefels aus den Rückständen der Sodafabrikation. — Fabrikation des chlorsauren Kaliums. — Kryolithglas. — Darstellung künstlicher Sandsteine. — Fabrikation des gelben Blutlaugensalzes. — Die physikalischen Eigenschaften verschiedener Petroleumsorten und Mineralöle. — Einfluß des Lichtes auf Mineralöle. — Weldon's Chlorfabrikationsmethode. — Verwendung der Hochofenschlacken zur Fabrikation von Thonerde-Präparaten. — Die Paraffinfabrikation aus Braunkohlentheer. — Raffiniren der Brennöle. — Abscheidung der fetten Säuren aus den Seifenwässern. — Neue Darstellungsmethoden verschiedener Seifensorten. — Anwendungen des Glycerins. — Darstellung des Nitroglycerins. — Ueber Schellack-Ammoniaklösungen. — Künstliche Schleifsteine aus Kautschukabfällen. — Der Singer'sche Essig-Generator. — Bedeutung der Gerbstoffe im Pflanzenreiche. — Untersuchung verschiedener Stärkesorten. — Spinnbare Pflanzenfaserstoffe. — Darstellung von Chloralhydrat. — Pasteur's Methode der Wein-Conservirung. — Wiener Hefe und trockene Preßhefe. — Leim aus Lederabfällen. — Neues Gerbverfahren. — Farbstoffe und Farbstoff bildende Körper. — Verwendung der Anilinfarben zum Färben von Horn, Knochen und Holz. — Naphtalin-Farben-Industrie. — Künstliches Alizarin. — Fortschritte in der Brotfabrikation. — Fleischextract und Fleischzwieback. — Condensirte Milch. — Conservirung von Nahrungsstoffen. — Desinfection und Desinfectionsmittel. — Ueber die Bildung von Metallen in Glasflüssen bei Behandlung derselben vor dem Löthrohre. — Darstellung von Bromwasserstoffsäure. — Anwendung der amorphen Kieselsäure in der Färberei. — Verzinnen auf kaltem Wege. — Entsilbern des Werkbleies durch Zink. — Feinen des Goldes mittels Chlorgas. — Darstellung der mangansauren und übermangansauren Salze im Großen. — Weldon's Methode der Chlorfabrikation. — Darstellung von Glanzgold. — Darstellung der Chromsäure. — Mercier's neuer Ofen zur Meninge-Fabrikation. — Theoretische Werthbestimmung der feuerfesten Thone. — Ueber die Constitution des Ultramarins. — Der Scott'sche Cement. — Natrium als Material zu Zündrequisiten. — Ueber das Goldrubinglas. — Van der Weyde's Petroleumprober. — Darstellung reinen Benzols. — Werthbestimmung der Oelsamen. — Ueber die Umwandlung des Leinöls in Firniß. — Hemptine's Apparat zum Concentriren der Schwefelsäure — Fabrikation der Knochenkohle und ihrer Nebenproducte. — Darstellung gereinigter Knochenkohle. — Apparat zur Wiederbelebung der Knochenkohle. — Einfluß des Wassers auf Bleirohre. — Verbessertes Verfahren der Darstellung des Aetznatrons. — Bestimmung der Leuchtkraft des Gases. — Gas-Schmelzofen zur Bijouterie- und Klein-Broncewaren-Fabrikation. — Oelextraction mittels Schwefelkohlenstoffs. — Fabrikation des Dynamits. — Weldon's und Deacon's Chlorgasgewinnungsprocesse. — Säuregehalt der wässerigen Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewichte. — Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den technischen Eigenschaften der Steinkohlen. — Ueber die Frage: Ob die Verbrennung der Kohlen durch Zuführung von Wasser befördert werden kann. — Holzverkohlung im geschlossenen Raume. — Bleiweißfabrikation. — Beiträge zur Metallurgie des Mangans. — Alaunbereitung. — Darstellung von Portlandcement aus Dolomitkalk. — Fortschritte in der Sodafabrikation. — Abstammung und Gewinnung des Kautschuks. — Ueber das Verhalten der Seife beim Waschen. — Fabrikation der Oxalsäure aus Sägespänen, Kleie und Lignose. — Reimer's Versuche zur wissenschaftlichen Begründung der Gerberei. — Production, Gewinnung und Anwendung gewisser Stärkemehlsorten. — Comprimirte Schießbaumwolle. — Flechtenspiritus. — Fabrikation des Clorhydrats. — Aräometrische Analyse des Bieres. — Mayer's Untersuchungen über die Alkoholgährung. — Fabrikation des Blut- und Eieralbumins. — Trommer's Anleitung zur Bereitung condensirter Milch. — Darstellung haltbarer Fleischpräparate. — Mittel um frisch bereitete Leimgallerte zu conserviren und rasch zu trocknen u. s. w. u. s. w.

Verlag von QUANDT & HAENDEL in Leipzig.

Druck v. Hirschfeld Leipzig

Das Gewicht dieser völlig getrockneten Substanz beträgt etwa die Hälfte von dem Gewichte des trocknen coagulirten Eiweisses. Zu einem mit Sorgfalt ausgeführten quantitativen Versuche war so viel coagulirtes Eiweiss angewendet worden, dass seine Trockensubstanz genau 30 Grm. entsprach und der Rückstand betrug 14.5 Grm. Dieses Zahlenverhältniss erwies sich als constant bei Versuchen gleicher und ähnlicher Art.

Die heisse verdünnte Schwefelsäure spaltet demnach das Eiweissmolekül in zwei nahezu gleiche Hälften, von denen die eine gleich näher zu besprechende in Wasser löslich, die andere unlöslich ist und zufolge der Constanz ihrer Eigenschaften u. Zusammensetzung als ein näherer Bestandtheil des Eiweisses angesehen werden darf.

Allerdings könnte man annehmen, dass das Kochen des Eiweisses mit verdünnter Schwefelsäure während einer beschränkten Zeitdauer nichts Anderes bewirke als die Umwandlung eines Theiles der ursprünglichen coagulirten Substanz in lösliche Verbindungen, und dass der zurückbleibende unlösliche Rückstand noch unverändertes oder fast unverändertes Eiweiss sei. Allein diese Erklärung erweist sich bei einer näheren Untersuchung als unrichtig. Denn wenn dies der Fall wäre, so müsste der Rückstand, in gleicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure $1^1/_2$—2 Stunden lang gekocht, allmälig an Masse abnehmen und zwar proportional mit der Dauer der Erhitzung. Dem ist aber nicht so, denn der unlösliche Rückstand, für welchen ich den Namen *Hemiproteïn* vorschlage, wird unter solchen Umständen zwar angegriffen, aber mit einer ausserordentlichen Langsamkeit; sein Gewicht vermindert sich im Vergleiche mit der ersten Gewichtsabnahme in einer kaum wahrnehmbaren Weise; auch sind die durch die nachträgliche Einwirkung der Schwefelsäure auf das Hemiproteïn erhaltenen löslichen Substanzen, wie sich weiter unten zeigen wird, von denen, welche durch die erste Spaltung erzielt werden, ganz verschieden.

Das Hemiproteïn ist amorph. Es verhält sich in gewisser Beziehung wie die Amidosäuren (Leucin etc.), indem es sich mit Basen und mit Säuren, ohne seine Constitution zu verändern, verbindet; es löst sich sehr leicht in Alkalien und die Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure wiederum gefällt, der Niederschlag aber in überschüssiger Säure aufgelöst.

Durch Auflösen in verdünnter Natronlauge, genaue Neutralisation mittels Salzsäure und darauf folgendes wiederholtes Auswaschen mit destillirtem Wasser und Alkohol erhält man es so rein, dass es bei der Verbrennung nicht die geringste Spur von Asche hinterlässt. In dieser Form wurde es bei 100° getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 52,66 | 54,38 | 53,33 | — | — | — | — | — |
| Wasserstoff | 7,01 | 7,25 | 7,31 | — | — | — | — | — |
| Stickstoff | — | — | — | 14,27 | 14,46 | 15,08 | 14,26 | 14,22 |

Die Analyse II. bezieht sich auf ein Hemiproteïn, welches zwei Mal nachträglich mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt war; es scheint demnach, als träte hierdurch eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ein.* Dagegen können die Analysen III. und IV. als der wahren Zusammensetzung des Hemiproteïns entsprechend angesehen

*Es darf nicht überraschen, dass die obigen Analysen, welche sich auf Producte verschiedener Darstellung beziehen, nicht völlig übereinstimmen. Denn, wie weiter oben erwähnt wurde, modificirt sich das Hemiproteïn durch die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure, und es ist daher schwer, die Einwirkung immer genau in dem Zeitpunkte zu unterbrechen, wenn die erste Spaltung vollendet ist. Auch will ich nicht versuchen, aus den obigen analytischen Daten eine Formel zu berechnen, um so weniger, als die weiter unten anzuführenden Versuche bezüglich der Spaltung des Hemiproteïns genaueren und sichreren Aufschluss über seine Constitution geben werden als die Elementaranalyse.

werden, da sie sich auf ein Product beziehen, welches mehrere Male in Alkalien gelöst und ausgefällt worden ist. Das Hemiproteïn enthält noch Schwefel; es giebt im Allgemeinen die Farbenreactionen der Eiweisskörper, wird mit Salpetersäure gelb und mit salpetersaurem Quecksilber roth; es löst sich in mässig conc. Schwefelsäure unverändert auf und wird durch Wasser daraus wieder gefällt. Wenn man einer solchen Lösung einige Tropfen einer Zuckerlösung hinzufügt und auf 60° erhitzt, so tritt eine sehr schön violette Färbung auf, welche an die Pettenkofer'sche Reaction für Gallensäuren erinnert.

Wenn man die Einwirkung der siedenden verdünnten Schwefelsäure auf das Hemiproteïn längere Zeit fortsetzt, so verwandelt es sich allmälig und langsam in neue lösliche Substanzen, von denen die wichtigste einen amorphen, schwach süsslich schmeckenden, farblosen, in Wasser und Alkohol löslichen und durch salpetersaures Quecksilber fällbaren Körper bildet. (Die Löslichkeit in Alkohol, sowie ihr Verhalten zu Barythydrat unterscheiden diese Substanz von einer anderen, zwar auch in Wasser löslichen, aber in Alkohol unlöslichen Substanz [*Hemialbumin*], die bei der ersten Spaltung des Eiweisses erhalten wird.) Dieses Product gab bei der Analyse folgende Zahlen:

| | Bei 120° getrocknet | | | Bei 100° getrocknet | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 47,73 | — | | 45,70 | 46,1 | — |
| Wasserstoff | 6,48 | — | | 6, 6 | 6,7 | — |
| Stickstoff | — | 14,5 | | — | — | 14,0 |

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel

$$C_{24}H_{42}N_6O_{12} + H_2O$$

berechnen, welche ich nur als einen gekürzten Ausdruck der analytischen Resultate gebe. Ich schlage für diesen Körper den Namen *Hemiproteïdin* vor; bei seiner Entstehung bilden sich immer zugleich Tyrosin und Leucin und deren homologe Glieder.

Die schwefelsaure Lösung, welche durch Filtration von dem Hemiproteïn abgeschieden wurde und welche, wie gezeigt worden ist, ungefähr die Hälfte der in Arbeit genommenen Eiweissmenge bildet, wurde durch Baryt neutralisirt, durch Filtration von schwefelsaurem Baryt getrennt und concentrirt und hierauf der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt. Wenn man jetzt die concentrirte Flüssigkeit mit überschüssigem Alkohol versetzt, so scheidet sich eine hellgelbe pflasterartige Masse aus, welche aus einem zerfliesslichen, in Alkohol unlöslichen Barytsalze besteht, während in der Lösung nur sehr geringe Mengen Substanz zurückbleiben. Die Lösung dieses Barytsalzes giebt mit saurem salpeters. Quecksilber, besonders wenn man dafür sorgt, dass die Flüssigkeit durch nachträglichen Zusatz von Barytwasser immer neutral erhalten wird, einen weissen voluminösen Niederschlag. Derselbe wurde mit heissem Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit im Vacuum eingedampft, worauf ein trockner, zerreiblicher, amorpher, in Wasser sehr löslicher, in Alkohol unlöslicher, schwach hygroskopischer Rückstand blieb, der in seinen Eigenschaften mit dem Mulder'schen Proteïntritoxyde (erhalten von diesem Chemiker durch Kochen des coagulirten Eiweisses mit Wasser bei Berührung der Luft und von Hoppe-Seyler durch Einwirkung von Wasser bei 150°) übereinstimmt.

Dieser Körper, welcher den grössten Theil der in der Schwefelsäure gelösten Substanzen ausmacht, giebt nicht mehr die charakteristischen Farbenreactionen der Eiweisssubstanzen. Mit Schwefelsäure färbt er sich nicht gelb und mit salpeters. Quecksilber nicht roth. Auch mit Zucker und Schwefelsäure giebt er keine Reaction. Er wird in wässeriger Lösung durch saures salpetersaures Quecksilber, ammo-

niakalisches essigsaures Blei und Tannin gefällt; überschüssiges essigs. Blei löst den Niederschlag wieder auf.

Dieser hier beschriebene Körper ist aber nur ein Gemenge, wie aus folgenden Thatsachen hervorgeht. Zuerst wurde seine Lösung durch ammoniakalisches basisch essigsaures Blei (ohne Anwendung eines Ueberschusses) gefällt, der Blei-Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat im Vacuum eingedampft und die dadurch erhaltene amorphe, zerreibliche, sehr wenig hygroskopische Masse analysirt. Man erhielt

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,76 | 50,81 | — |
| Wasserstoff | 6,49 | 6,65 | — |
| Stickstoff | — | — | 14,5 |

Bei einem anderen Versuche wurde die ursprüngliche schwefelsaure Lösung durch Baryt von der Schwefelsäure befreit, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat durch ammoniakalisches essigs. Blei gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat durch Kochen vom Schwefelwasserstoffe befreit, mit salpetersaurem Quecksilber gefällt, der so erhaltene Niederschlag gut gewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Die Analyse des bei 130° getrockneten Productes ergab:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 47,61 | 47,4 | 49,16 |
| Wasserstoff | 6,46 | 6,4 | 6,35 |

Derselbe Rückstand wurde in Wasser gelöst und ein Theil der Lösung durch basisch essigsaures Blei, der andere durch ammoniakalisches Acetat gefällt. Jeder dieser Niederschläge wurde für sich durch Schwefelwasserstoff zersetzt u. die entsprechenden Flüssigkeiten zur Trockne gedampft. Der durch das basische Acetat erhaltene Niederschlag lieferte ein zerreibliches, nicht hygroskopisches, sauer schmeckendes, in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Product von der Zusammensetzung:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 43,94 | — | 44,4 | — |
| Wasserstoff | 6,29 | — | 6,00 | — |
| Stickstoff | — | 12,64 | — | 12,2 |

Der durch das ammoniakalische Bleisalz erhaltene Niederschlag gab ein Product von folgender Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 50,00 | 50,09 | — |
| Wasserstoff | — | 6,6 | — |
| Stickstoff | — | — | 14 |

Es folgt hieraus, dass der Quecksilberniederschlag ein Gemenge von zwei Körpern ist, von denen der eine mehr Sauerstoff enthält als der andere. Das sauerstoffreichere Product besitzt deutlich saure Reaction. Andererseits wurde die Flüssigkeit, welche von dem durch basisch essigsaures Blei erhaltenen Niederschlage abfiltrirt war, mit Schwefelwasserstoff von dem überschüssigen Bleie befreit, der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und die durch Filtration erhaltene Flüssigkeit mit salpetersauren Quecksilbers fractionirt gefällt. Zwei so erhaltene Niederschläge wurden jeder für sich durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeiten bei gelinder Wärme concentrirt. Die amorphen, wenig hygroskopischen Rückstände gaben nach dem Waschen mit siedendem Alkohol und Trocknen bei 110° bei der Analyse folgende Zahlen, von denen sich I. und II. auf das erste, III. bis VI. auf das zweite Product beziehen:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 48,83 | — | 49,81 | 49,7 | — | — |
| Wasserstoff | 6,5 | — | 7,17 | 6,92 | — | — |
| Stickstoff | — | 15,4 | — | — | 15,6 | 14,86 |

Bei einem anderen Versuche wurde das oben erwähnte pflasterartige Barytsalz, welches durch Fällen mit Alkohol erhalten worden war, in Wasser wieder aufgenommen u. die Lösung durch salpetersaures Quecksilber ohne Zusatz von Baryt gefällt, der Niederschlag hierauf mit siedendem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Lösung durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit und mit basisch essigsaurem Blei gefällt, wodurch eine geringe Menge eines flockigen Niederschlages entstand; die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und im Vacuum eingedampft, wodurch man einen zerreiblichen, nicht hygroskopischen Rückstand erhielt, der bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,25 | — |
| Wasserstoff | 7,10 | — |
| Stickstoff | — | 15,3 |

Alle diese Zahlen gestatten mit ziemlicher Sicherheit den Schluss, dass der durch Schwefelsäurespaltung erhaltene, in Wasser lösliche Antheil zum grossen Theile aus einem amorphen, schwach sauren Körper besteht, der etwa 50 p. c. Kohlenstoff, 7 p. c. Wasserstoff und 15,4 p. c. Stickstoff enthält. Ich schlage dafür den Namen *Hemialbumin* vor. Annähernd lässt sich aus diesen Zahlen die Formel $C_{24}H_{40}N_6O_{11}$ berechnen, welche sich von der Formel des aus dem Hemiproteïn erhaltenen löslichen Derivates durch ein minus von $2H_2O$ und ein plus von $H_2$ unterscheidet:

$$C_{24}H_{40}N_6O_{10} + H_2 - H_2O = C_{24}H_{42}N_6O_{12}.$$

Ausserdem enthält der durch die Schwefelsäurespaltung entstandene lösliche Antheil noch eine durch basisch essigsaures Blei und salpetersaures Quecksilber fällbare Säure, doch nur in geringen Mengen; ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C_{24}H_{40}N_6O_{15}$ ausdrücken. Beide Formeln, welche nichts Anderes als ein kurzer Ausdruck für die analytischen Resultate sein sollen, unterscheiden sich nur durch ihren Sauerstoffgehalt.

Drittens findet man in den Mutterlaugen von dem Quecksilberniederschlage noch einen stickstoffhaltigen Körper, welcher die Fehling'sche Flüssigkeit stark reducirt, durch ammoniakalisches essigsaures Blei gefällt wird, mit salpetersaurem Quecksilber keinen Niederschlag giebt und entweder Glykose oder ein ähnlicher Körper zu sein scheint.

Endlich füge ich noch hinzu, dass in der Schwefelsäurelösung geringe Mengen von Verbindungen enthalten sind, welche Beziehungen zu dem Sarkin haben und in Sarkin übergehen, wenn man die siedende Lösung durch essigs. Kupfer fällt, den Niederschlag in Salpetersäure löst und mit ammoniakalischem Silbernitrate fällt.

Die weiter unten zu besprechende Einwirkung von Baryt auf Hemialbumin und Hemiproteïn werden nähere Aufschlüsse über die Constitution dieser Körper geben.

*Beobachtungen über die Coagulation des Eiweisses.* — Ich wurde im Verlaufe meiner Untersuchungen auch auf die schon von anderen Forschern vor mir aufgeworfene Frage geführt, ob die Coagulation des löslichen Eiweisses durch Wärme nicht vielmehr das Resultat einer ersten Spaltung dieses complexen Moleküles als, wie man gewöhnlich annimmt, eine blosse moleculare Transformation sei. Eine solche Spaltung müsste, wenn sie Statt fände, zwei sehr ungleiche Theile liefern. Denn es ist bekannt, dass das coagulirte Eiweiss dem Gewichte nach dem gelösten Eiweiss beinahe gleich kommt.

Um diese Frage zu lösen, habe ich eine Lösung von reinem Albumin hergestellt, indem ich filtrirtes und angesäuertes Eiweiss durch basisch essigsaures Blei fällte und dabei Sorge trug, die ersten Antheile der Fällung, welche die Phosphate enthalten, zu entfernen und nur den zweiten Theil des Niederschlages weiter zu verarbeiten. Dieser wurde gut gewaschen, in Wasser suspendirt, durch Kohlensäure zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit darauf durch Erhitzen coagulirt. Das Coagulum wurde auf einem leinenen Filter gut gewaschen, getrocknet und gewogen, während die Flüssigkeit, welche frei von Blei war, im Wasserbade eingedampft und der dadurch erhaltene Rückstand ebenfalls gewogen wurde. Man erhielt so das Verhältniss zwischen dem coagulirten Eiweiss und dem in Lösung gebliebenen Theile. Die sehr geringe Menge von Blei, welche das coagulirte Eiweiss mit niedergerissen hatte, konnte das Resultat nicht merklich beeinflussen und zwar um so weniger, als meine Versuche mit grossen Mengen von Substanz ausgeführt wurden.

Versuche dieser Art geben nach dem Eindampfen des gelösten Theiles einen geringen hellgelb gefärbten Rückstand, welcher Schwefel enthielt, bitter schmeckte und dessen Gewicht zwischen 0,5 u. 0,7 p. c. des durch Coagulation abgeschiedenen Albumins betrug.

Von dem Gedanken ausgehend, dass das Hühnereiweiss vielleicht eine lösliche Substanz enthalten möchte, welche wie jenes durch basisch essigsaures Blei fällbar ist, aber nach der Coagulation in Lösung bleibt, habe ich die Methode der fractionirten Fällungen angewendet; wenn eine solche lösliche Substanz im Eiweiss präexistirte, so müsste sie, da sie jedenfalls nur in kleiner Menge vorkommen kann, aller Wahrscheinlichkeit nach entweder in den ersten oder in den letzten Niederschlägen zu finden sein. Allein mochte ich nun dieselbe Eiweisslösung in drei Fractionen fällen und die Niederschläge für sich sammeln, oder schon gereinigtes Eiweiss ein zweites und selbst ein drittes Mal fällen, so habe ich immer in den Waschwässern von der Coagulation eine gelbliche feste Substanz gefunden, welche ihrer Menge nach etwa 0,7 p. c. von dem coagulirten Eiweiss betrug.

Ich glaube zwar nicht, dass diese Versuche auf eine endgültige Weise die oben aufgeworfene Frage entscheiden können und auf eine partielle Spaltung des Eiweiss hinweisen; allein sie scheinen doch geeignet, um einige Zweifel an der Realität einer einfachen molecularen Modification aufkommen zu lassen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 23. 161.)

(Fortsetzung folgt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber die Zusammensetzung der Drainwässer**; von Aug. Völcker. Die bisherigen Untersuchungen, welche Way und andere Chemiker über die Drainwässer angestellt haben, haben wichtige Aufschlüsse über die durch Drainwasser dem Culturboden entführten Nährstoffe ergeben. Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften des Bodens, aus welchem das Drainwasser stammt, haben, wie zu erwarten steht, einen directen Einfluss auf die Zusammensetzung des Wassers, welches durch diesen Boden hindurchfliesst. Ebenso sind die Drainwasseranalysen von Interesse in Bezug auf den Einfluss, welchen die Wasserzuflüsse für die Eigenschaften und Brauchbarkeit des Wassers zum Trinken oder anderen häuslichen Zwecken besitzen. Man nimmt in der Regel an, dass die Drainwässer aus stark gedüngten, oder in hohem Culturzustande befindlichen Feldern sehr stark mit organischen Stoffen und Mineralsalzen verunreinigt sind, und dass sie entweder direct gesundheitsschädlich, oder mindestens von einer Qualität sind, welche ihre Anwendung zum Trinken nicht räthlich erscheinen lässt. Zur weiteren Prüfung dieser Fragen hat der Vf. seit längerer Zeit eine grosse Anzahl von Drainwässern untersucht, hauptsächlich aber in Hinblick auf deren Brauchbarkeit für den Hausgebrauch. Der Vf. hat u. A. 70 Proben von Drainwässern untersucht, welche ihm von Lawes und Gilbert in Rothamsted zugestellt wurden und den dortigen Versuchsfeldern entstammten, welche letztere 25 Jahre lang ununterbrochen Weizen getragen hatten. Da die Düngung dieser Felder seit 25 Jahren genau controlirt worden war, so war die Untersuchung dieser Proben

von besonderem Interesse. Die sämmtlichen Untersuchungen zerfallen in 5 Hauptabschnitte, deren jeder die Analysen der Wasserproben behandelt, welche zu gleicher Zeit dem Felde, resp. den Drains des Versuchsfeldes entnommen waren. Es fanden solche Probenahmen aber, wie bemerkt, in der Zeit von 1866 bis Ende 1869 zu 5 verschiedenen Zeitpunkten Statt. Die Schlussfolgerungen, welche Vf. am Ende seiner Arbeit zusammenstellt und welche die bei jeder einzelnen der 5 Versuchsreihen gewonnenen Beobachtungen in einem Gesammtüberblick nochmals kurz zusammenfassen und die hervorragendsten und besonders die praktisch wichtigen Punkte wiedergegeben, lauten: — 1. Die im Regenwasser während des ganzen Jahres enthaltenen Ammoniak- u. Salpetersäuremengen sind zu geringfügig, als dass sie einen irgend ausreichenden Ersatz für die stickstoffhaltigen Nährstoffe bieten könnten, welche das üppige und lohnende Wachsthum des Weizens und anderer Getreidefrüchte erfordert. — 2. Wenn schon in dem Regenwasser die Ammoniakmenge klein ist, so ist sie noch viel geringer in den 70 vom Vf. untersuchten Proben von Drainwasser. Praktisch gesprochen, enthielten die Drainwässer nur schwache Spuren von Ammoniak. — 3. Dagegen enthielten alle Drainwässer viel mehr Salpetersäure, als das Regenwasser zu irgend welcher Jahreszeit enthält. — 4. Die Analysen der Drainwässer von verschiedenen Theilen desselben Feldes, welche bezüglich ihrer Düngung verschieden behandelt worden waren, liefern schlagende Beweise für die Fähigkeit des Bodens, die Zusammensetzung der angewendeten Düngung zu verändern und eine Pflanzennahrung daraus zu bereiten, welche weder so löslich ist, um die Pflanzen zu schädigen, noch so unlöslich, um unwirksam zu bleiben. — 5. Obgleich in den Drainwässern noch bestimmbare Mengen Phosphorsäure und Kali gefunden wurden, so erleidet doch, vom Gesichtspunkte der Praxis aus, das Land durch die Drainage keinen bestimmbaren Verlust an diesen werthvollen mineralischen Pflanzennährstoffen. — 6. Während Phosphorsäure u. Kali, die werthvollsten Bestandtheile des Bodens wie des Düngers, fast gänzlich vom Boden zurückgehalten werden, gehen Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Chlor und lösliche Kieselsäure, d. h. also die minder wichtigen, weil häufigeren und verbreiteteren, Mineralstoffe in beträchtlichen Mengen in die Drainwässer über. — 7. Die Gesammtmenge von Nährsubstanz, welche dem Lande durch das Drainwasser entzogen wird, ist grösser auf starkgedüngten, als auf weniger gedüngten Feldern. — 8. Der Verlust an Nährsubstanz durch das Drainwasser ist grösser während der Herbst- und Wintermonate, als während der Zeit des lebhaften Pflanzenwachsthums. — 9. Stickstoffhaltige organische Stoffe, welche dem Lande im Stalldünger zugeführt werden, erleiden Zersetzung und werden allmälig aufgelöst, zunächst in Ammoniakverbindungen, welche vom Boden eine gewisse Zeit zurückgehalten werden und schliesslich in salpetersaure Verbindungen übergehen. Der Stalldünger bietet somit eine beständiger und allmäliger fliessende Quelle der Stickstoffnahrung, als der Natronsalpeter, welcher, sofern er nicht von der Frucht verbraucht wird, zu welcher er in Anwendung kam, in ausgedehntem Maasse durch die Drainirung verloren geht. — 10. Obwohl alle Böden die Fähigkeit besitzen, Ammoniaksalze zu zerlegen und das Ammoniak derselben zu absorbiren und für einige Zeit zurückzuhalten, so wird doch das absorbirte Ammoniak in porösen Böden sehr schnell oxydirt; bei nassem Wetter geht daher ein beträchtlicher Theil des in Form von Ammoniaksalzen dem Boden zugeführten Stickstoffes in Form von salpetersauren Verbindungen in das Drainwasser über u. geht so verloren. — 11. Jede gesteigerte Anwendung von Stickstoff in Form von Ammoniaksalzen hat einen gesteigerten Verlust von Stickstoff in Form von Salpetersäure durch die Drainwässer im Gefolge. — 12. Natronsalpeter wird sehr rasch durch den Regen aus dem Boden weggeführt, da dieser weder für die Salpetersäure, noch für das Natron eine irgend erhebliche Absorptionskraft besitzt. Dieser Verlust an Natronsalpeter kann bei starker Anwenduug desselben, z. B. als Kopfdüngung, sehr beträchtlich werden. — 13. Das Drainwasser von den ungedüngten Theilen der Versuchsweizenfelder, ebenso wie das von den gedüngten Parcellen, enthielt bestimmbare Mengen von Stickstoff in Form von salpetersauren Salzen. Es findet somit in jedem Falle ein Stickstoffverlust durch die Drainage Statt, gleichviel ob stickstoffhaltige Düngmittel, Ammoniaksalze, Natronsalpeter oder kein Dünger auf dem Boden zur Anwendung kam. — 14. Die Fruchtbarkeit des Bodens wird schneller vermindert durch den Verlust an Stickstoff mittels der Drainage, als durch die auf gleiche Weise erfolgende Entnahme derjenigen Mineralstoffe, welche zur Pflanzenernährung dienen. — 15. In dem Maasse, als eine beträchtliche Menge des im Dünger zugeführten Stickstoffes durch Drainage verloren geht, muss eine noch viel stickstoffreichere Nahrung dem Boden gegeben werden, als auf Grund theoretischer Erwägungen zur Production eines gegebenen höheren Ernteertrages nöthig sein würde. — 16. Salpetersaure Verbindungen finden sich unabänderlich zu allen Zeiten des Jahres in der Bodenflüssigkeit, während hingegen Ammoniaksalze niemals in irgend bestimmbarer Menge daselbst vorhanden sind. Es kann also hieraus geschlossen werden, dass unsere Feldfrüchte hauptsächlich, wenn nicht ausschliesslich aus salpetersauren Verbindungen ihre stickstoffhaltigen organischen Substanzen aufbauen. — 17. Es ergiebt sich aus den vorstehenden Sätzen, dass thierischer Dünger frisch aus den Ställen oder Hürden, wie dies durch praktische Erfahrung erprobt ist, am besten im Herbst oder im Winter seine Verwendung findet; der Dünger hat dann Zeit zu verrotten, und werden die stickstoffhaltigen Bestandtheile desselben nach und nach in salpetersaure Verbindungen umgewandelt werden, von welchen letzteren alsdann im Frühjahr, wenn das Pflanzenwachsthum einen frischen Trieb macht, eine genügende Menge bereit ist. — 18. Ammoniaksalze und andere amoniakalische Dünger sollten in der Regel nicht im Herbst aufs Land gebracht werden; doch können sie zeitiger im Frühjahr als der Natronsalpeter aufgebracht werden, mit geringerem Risico des Auswaschens u. der Wegführung

durch das Drainwasser. Wahrscheinlich dürfte im Allgemeinen Ende Februar oder Anfang März die beste Zeit zur Anwendung von Ammoniakdüngemitteln sein. — 19. Natronsalpeter sollte im späteren Frühjahr angewendet werden, und im Allgemeinen dürfte Mitte oder Ende März als die beste Zeit erscheinen, zu welcher in Durchschnittsjahren der Natronsalpeter als Kopfdüngung für Getreide angewendet werden sollte. (J. of the Roy. Agric. Soc. of Engl. 1874. 132; Biedermann's Centralbl. f. Agriculturch. 1. 226.)

**Ein Lagermetall „Dysiot"**, welches in neuerer Zeit durch Rompel u. Co. in Homburg v. d. H. in den Handel gebracht wird, besteht nach einer Mittheilung von Uhlenhuth im Hannov. Ingen.-V. aus 62,30 Kupfer, 17,75 Blei, 10,42 Zinn, 9,20 Zink und Spuren von Eisen, hat also nach den jetzigen Preisen einen Werth von 144 Mark pro 100 Kgrm., während die Fabrikanten für letzteres Quantum wenigstens 200 Mark sich bezahlen lassen. Die Legirung erwies sich schon bei der Betrachtung der Bruchfläche mit blossem Auge als nicht vollkommen homogen. Sie kann erhalten werden durch Zusammenschmelzen von 62 Gewichtsth. Kupfer, 18 Blei, 10 Zinn, und 10 Zink. (Ind.-Bl. 12. 318.)

## Technische Notizen.

**Spanische Kiese.** Die Tharsis Schwefel- und Kupfer-Actien-Gesellschaft, welche ihren Sitz in Glasgow hat (besteht seit 9 Jahren), hat ihre Gruben bei Huelva in Spanien (Riotinto) und exportirte im letzten Jahre nahezu 9 Millionen Centner Erze. Sie hat in Huelva einen eigenen Landungsplatz gebaut, auf dem sie täglich über 20,000 Ctr. Erze verladen kann, und auf der ihr gehörigen Eisenbahn zwischen Huelva und den Gruben circuliren 19 Locomotiven u. 550 Waggons. Nahezu 300 eigene Häuser für Arbeiter und Beamte sind vorhanden. Die aus den Werken hauptsächlich gewonnenen Pyrite werden an Schwefelsäurefabrikanten verkauft und die Gesellschaft nimmt die ausgenutzten Rückstände dann wieder zurück, um aus denselben noch ca. $2^1/_2$ p. c. Kupfer zu gewinnen. Zu diesem Zwecke sind in Glasgow, bei Newcastle, in Lancashire, Staffordshire und Südwales specielle Werke errichtet. Das gewonnene Kupfer betrug im letzten Jahre 160,000 Ctr. das eingezahlte Capital der Gesellschaft beträgt 900,000 Dollars. (Berggeist. 1875; Berg- und Hüttenm.-Z. 33. 261.)

**Hartglas zur Anfertigung imitirter Edelsteine**, nach Macintosh. Vf. hat sich ein Verfahren zum Härten von Glas patentiren lassen, welches hauptsächlich zur Anfertigung sehr harter imitirter Edelsteine bestimmt zu sein scheint und von dem seither bekannt gewordenen Glashärteverfahren darin abweicht, dass das Ablöschen des erhitzten Glases in Platinform in Kältemischungen erfolgt. Derselbe behauptet auf diese Weise künstliche Edelsteine herstellen zu können, die härter als Diamant sind, sowie Glaspulver, welches statt Diamantstaub und Schmirgel zum Schleifen verwendet werden könne. (Pol. Notizbl. 30. 255.)

**Goldlack für Metallwaaren**, nach R. Kayser. Vf. hat einen Goldlack untersucht, der sich sowohl durch grosse Härte wie durch schöne Farbe auszeichnete. Es ergab sich ein Gehalt an Pikrinsäure und Borsäure. Daraufhin wurde eine helle Schellacklösung mit Pikrinsäure und ungefähr $^1/_2$ p. c. krystallisirter Borsäure, beide für sich vorher in Alkohol gelöst, vermischt und besass der so hergestellte Lack alle Vorzüge des untersuchten Lacks. (Deutsche Ind.-Ztg. 1875. 279.)

**Ein gutes wasserdichtes Papier**, das zugleich durchsichtig und gegen Fett undurchdringlich ist, erhält man, wenn man gutes Papier mit einer Lösung von Schellack in Boraxwasser tränkt, zu welchem Zwecke man erst eine gesättigte Lösung von Borax in Wasser herstellt und in diesem bei gelinder Wärme den Schellack auflöst. Das so präparirte Papier gleicht gewissermaassen dem Pergamente. Wenn man das Boraxwasser mit Anilinfarben färbt, so kann man auf diese Weise sehr hübsches Papier zu künstlichen Blumen herstellen. (Must.-Ztg. 24. 263.)

**Glasvergoldung mit Blattgold zur Herstellung von Glasschildern**, von L. W. Jorser. Die Glasplatte wird zunächst gehörig gereinigt, am zweckmässigsten mit Anwendung von Lappen und Kreidepulver. Hierauf folgt die Vergoldung der einen Glasseite mit Blattgold. Das Bindemittel für das Haften des Goldes auf dem Glase ist Gelatinelösung. Man lässt 5 Grm. Gelatine in 1 Lit. Wasser auflösen, kocht die Lösung und trägt davon mit einem Pinsel gleichmässig und möglichst warm auf die Glasplatte auf. Jetzt wird Blattgold, wie bei der Glanzvergoldung, gleichmässig und glatt aufgelegt, was natürlich Uebung erfordert. Ist der Ueberzug abgetrocknet, so wird abermals mit Anwendung des Gelatinewassers Gold aufgelegt. Selbst unechtes Blattgold (Metallgold) kann man zur Vergoldung benutzen. Je weniger gleichmässig und dicht aber das angewendete Blattgold ist, desto mehr Goldschichten muss man übereinander legen. Erscheint die Vergoldung, wenn man das Glas gegen das Licht hält, überall vollständig undurchsichtig, und ist dieselbe trocken geworden, so kann die Schrift aufgezeichnet werden. Dieselbe wird auf das Gold

mit Asphaltlack, und zwar verkehrt, aufgemalt. War die Goldschicht nicht überall dicht genug, so schlägt der Asphaltlack durch und wird auf der Vorderseite unangenehm sichtbar. Das Vorzeichnen der Schrift kann mit einer Nadel geschehen, indem man die Buchstaben in Papier ausschneidet oder Schablonen von dünnem Bleche anwendet etc. Ist die mit Asphaltlack aufgetragene Schrift vollständig getrocknet, so wird jetzt die überschüssige Vergoldung mit Wasser geweicht u. weggewaschen; die durch den Lack geschützte Schrift bleibt stehen und zeigt bei sorgfältiger Ausführung den bekannten feinen Glanz. Gewöhnlich wird dann noch das ganze Schild auf der Schriftseite mit einem dunklen Grunde versehen, den man durch einen Oelfarbenanstrich herstellt. Die Schrift wird durch den dunklen Hintergrund besser sichtbar, noch mehr geschützt und die Reflexion ist weniger störend. (Gew.-Bl. f. Hessen 1875. 98; Pharm. C.-H. 16. 292.)

**Stahlprüfung.** Als wichtigste, maassgebendste und am schnellsten zum Ziele führende Methode zur Bestimmung der Härte und Güte des Stahls bezeichnete CHARY im Westfälischen Ingen.-Vrn. die mechanische Zerreissmethode. Die Kohlenstoffbestimmung allein sei für die Beurtheilung der Härte des Stahles schon deshalb nicht hinreichend, weil ausser dem Kohlenstoff noch eine Anzahl anderer Stoffe, wie Mangan, Silicium und Phosphor, von Einfluss seien. Die ebenfalls zur Härtebestimmung angewendete Biegeprobe hält CHARY für nicht sicher genug, oder wenigstens nur sicher für alte, geübte Praktiker. Als beste Maschinen für die Zerreissprobe wurden die von TANGYE BROTHERS in Birmingham angefertigten empfohlen, bei denen auf der einen Seite hydraulischer Druck, auf der anderen Seite directe Belastung durch Hebelübersetzung auf den zu zerreissenden Stahlstab einwirken, u. die zum Zerreissen nothwendige Kraft sich genau messen lässt. — Die Rothbrüchigkeit des Stahles rührt nach CHARY's Ansicht wohl in den meisten Fällen von einem Gehalt an Eisenoxyd her. Um diese Rothbrüchigkeit zu bestimmen, ist ein Stahlstab von bestimmter Länge und bestimmtem Durchmesser so warm zu machen, als er es eben, ohne zu verbrennen, vertragen kann. Derselbe wird dann auf einem Ambos an einem Ende von etwa 80 Mmtr. Länge im rechten Winkel umgeschlagen, alsdann wieder gerade gemacht und darauf in entgegengesetzter Richtung wiederum 90° gebogen. Dieses Hin- und Herbiegen wird so lange wiederholt, bis der Stab bricht, und aus deren grösseren oder geringeren Anzahl Biegungen, welche der Stab verträgt, wird auf die grössere oder geringere Rothbrüchigkeit geschlossen. Nicht rothbrüchiger Stahl muss deren wenigstens zehn vertragen, ohne zu brechen. (Ind.-Bl. 12. 318.)

**Eine eigenthümliche Metallmasse,** nach LIELEGG. In Japan wird eine eigenthümliche Metallmasse auf folgende mechanische Weise dargestellt: 30—40 sehr dünne Platten von Gold, Silber, Kupfer und verschiedenen Legirungen werden in einer gewissen Reihenfolge aufeinander gelegt und an den Rändern zusammen gelöthet, so dass das Ganze eine einzige dicke Platte bildet. Nun werden mittels verschiedener conischer drei-, vier- u. sechskantiger pyramidaler Ahlen Löcher durchgebohrt, deren Innenseiten wegen der verschiedenen Farben der aufeinander gelegten Platten von concentrischen Kreisen, Drei-, Vier- und Sechsecken, gebildet erscheinen. Hierauf wird die in solcher Weise durchbohrte Platte so lange abwechselnd gehämmert und gewalzt, bis dieselbe ganz dünn geworden, die Bohrlöcher verschwunden sind und sich die concentrischen Figuren unter Beibehaltung ihres Parallelismus verbreitet haben; es entsteht hierdurch eine Unzahl vielfach gebrochener, gerader und krummer Linien, welche, wie bei den Damascener Klingen, sich auch durchkreuzen, und, schmalen Bändern gleich, durch die verschiedenen Farben der einzelnen Legirungen deutlich voneinander abheben, was durch eine nachträgliche Behandlung durch Beizen noch verstärkt werden kann. Es lässt sich leicht vorstellen, wie vielseitig sich so präparirte Platten, die einen hohen Grad von Biegsamkeit besitzen und die man mit eingetriebenen oder gravirten Figuren versehen, und denen man die verschiedensten Farben und Formen geben kann, verwenden lassen, und wie sehr das Gelingen einer solchen Arbeit Geschicklichkeit, Sorgfalt und grossen Zeitaufwand erfordert. (D. Ind.-Z. 1875. 264.)

**Nussbaumbeize für helle Hölzer,** von C. H. VIEDT. Hierzu benutzt man rohes mangansaures Natrium, das jetzt zu billigen Preisen im Handel zu haben ist. Man löst gleiche Gewichtstheile desselben und krystallisirtem Bittersalze in der 20—30 fachen Menge Wasser von etwa 50° auf und bestreicht damit das abgehobelte Holz. Je weniger Wasser man verwendet, desto intensiver braun wird das Holz (durch Ausscheidung von Mangansuperoxyd). Je heisser die Lösung, desto tiefer dringt die Färbung ein. Nach dem vollständigen Trocknen und der etwa erforderlichen Wiederholung des Verfahrens schleift man die Möbel mit Oel ab und polirt sie schliesslich. Gut ist es, vor dem Abschleifen mit heissem Wasser abzuwaschen, um ein späteres Auswittern des durch die Reaction gebildeten Glaubersalzes zu vermeiden. (Pol. J. 217. 336.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Hierbei eine literarische Beilage von **Quandt u. Händel** in Leipzig.

Nr. 6

№ 40. **Chemisches** 6. October 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Untersuchungen über die Eiweisskörper, erste Abhandlung, von P. Schützenberger. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 3. Anorganische Chemie.

**G. Bellucci**, Ueber den *Ozongehalt der Luft* und über *Ozonbildung durch ätherische Oele*. Vf. theilt Beobachtungen mit über einen reichlichen Ozongehalt der Luft in der Nähe der Wasserfälle von Terni, welcher durch Verstäubung des Wassers verursacht worden ist. Aehnliche Beobachtungen hat er früher schon beim Wasserfalle von Trollhättan (Schweden) gemacht. Er berichtet ferner über derartige von Monte in einem hydrotherapeutischen Institute in Livorno gesammelte Erfahrungen, welche sich auf Verstäubung von Meerwasser in einem geschlossenen Raume beziehen. Bellucci bestätigt, dass sowohl während der Concentration der wässerigen Jodsäurelösung als auch während der Krystallisation der syrupösen Lösung sich Ozon entwickle. Endlich berichtet er über Versuche, welche er im Anschlusse an frühere Angaben von P. Mantegazza (1870) ausgeführt hat und die sich auf Ozonbildung durch ätherische Oele, aromatische Wässer, stark riechende Blumen und andere Pflanzentheile beziehen. (Ber. Chem. Ges. 8. 905.)

**S. Zinno**, Ueber die Einwirkung des *unterchlorigsauren Calciums auf lösliche Cyanüre*. Wenn man eine Lösung von unterchlorigs. Calcium auf Cyankalium einwirken lässt, so bildet sich sogleich ein weisser Niederschlag, und der Geruch des Hypochlorits, sowie des Cyanürs, verschwindet gänzlich. Der Niederschlag besteht aus Calciumdicyanat, $CaC_2H_2N_2O_2$. Erhitzt man ihn nämlich mit Wasser zum Sieden, so entwickelt sich Kohlensäure u. kohlens. Ammoniak; mit Chlorwasserstoff behandelt giebt er Dämpfe von stechendem, fast aromatischem Geruche, welche sich zu prismatischen Krystallen condensiren u. mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfervitriol einen violetten Niederschlag geben. Das Calciumdicyanat wird durch Salpetersäure nicht angegriffen und wenn man es mit alkalischen Lösungen erhitzt, giebt es Ammoniak u. kohlens. Ammoniak wie beim Sieden mit blossem Wasser, doch weit leichter als in letzterem Falle, ab. Die von dem unlöslichen Dicyanate abfiltrirte Flüssigkeit enthält Chlorcalcium, unterchlorigsaures Calcium, Chlorkalium und sehr geringe Mengen von cyansaurem Calcium. Vf. schliesst daraus, dass die Einwirkung von unterchlorigsaurem Calcium auf Cyankalium der Hauptsache nach nur Chlorkalium u. Calciumdicyanat giebt:

$$CaCl_2O_2 + 2KCN = 2KCl + CaC_2N_2O_2.$$

Vf. hat auch die Einwirkung der Hypochlorite auf lösliche Doppelcyanüre untersucht. Ferrocyankalium verwandelt sich dabei in Ferridcyankalium; bei reichlichem Ueberschusse des Hypochlorites entsteht ein Niederschlag von Eisenoxyd. (Journ. Pharm. Chim. [4] 22. 101.)

**J. H. Gladstone**, Ueber das *Kupferzinkelement* und seine Wirkungen. Vortrag, gehalten in der Royal Institution zu London. (Chem. N. 32. 75.)

**B. Delachanal** und **A. Mermet**, Ueber eine dem Cassius'schen Purpur analoge *Verbindung von Platin, Zinn u. Sauerstoff*. Wenn man eine Lösung von Platinchlorid und Zinnchlorür mit einander mischt, mit viel Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein brauner Körper aus, welcher nach lange fortgesetztem Waschen mit Wasser

chlorfrei ist und nun aus Sauerstoff, Zinn und Platin besteht. Diese interessante Verbindung ist dem Cassius'schen Purpur ganz analog. Sie ist wie dieser ein Hydrat und hat je nach ihrer Entstehung eine wechselnde Zusammensetzung. Die Vff. erhielten nämlich denselben Körper auch durch Eintauchen einer Zinnplatte in eine Platinchloridlösung. Im ersteren Falle hat das Präparat die Zusammensetzung 11,49 Platin, 60,0 Zinn und 28,51 Sauerstoff, im zweiten Falle 17,19 Platin, 55,50 Zinn und 27,31 Sauerstoff. Der Körper löst sich in Glasflüssen und ertheilt denselben eine graue Färbung; er verliert bei 100° sein Wasser, beim Glühen erleidet er abermals einen Gewichtsverlust, jedenfalls in Folge von Sauerstoffabgabe; unter dem Mikroskope erscheint er in Form amorpher, durchscheinender, gelblicher Körner; in siedenden Alkalien und Königswasser wird er angegriffen; kohlensaure Alkalien geben bei gewöhnlicher Temperatur ein Stannat und fein vertheiltes Platin (C. r. **81**. 370.)

## 4. Organische Chemie.

**A. Sabanejeff**, Ueber *Acetylenderivate*. Vf. stellte das Acetylen in folgender Weise dar. Er liess Aethylenbromür in einen auf dem Wasserbade stehenden, mit conc. alkoholischer Kalilauge beschickten Kolben eintropfen. Das entstandene Acetylen strich durch einen Rückflusskühler und gelangte in einen zweiten Kolben mit alkoholischem Kali, in welchem allenfalls mit übergerissenes Aethylenbromür vollständig zersetzt wurde. Durch einen zweiten Rückflusskühler gelangte das Acetylen in zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen und sodann in mehrere Flaschen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Die Zersetzung des Acetylenkupfers wurde durch Salzsäure bewirkt und das entweichende Acetylengas nochmals durch Waschen mit Wasser und Kalilauge gereinigt.

Mit Brom erhielt Vf. aus dem Acetylen drei verschiedene Substanzen: 1. *Acetylentetrabromür*, $C_2H_2Br_4$, eine schwere ölige, etwas aromatisch riechende, farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,848 bei 21,5°, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure und Anilin; es ist das Hauptproduct der Einwirkung von Acetylengas auf im Wasser befindliches Brom und zersetzt sich bei 19° in Bromwasserstoff und flüssiges Tribromäthylen; 2. *festes Tribromäthylen*, $C_2HBr_3$, ein krystallinisches Nebenproduct, dem eben erwähnten flüssigen Tribromäthylen isomer; es bildet farblose Tafeln, welche sich wenig in Alkohol und Acetylentetrabromür, mehr in Aether und Chloroform auflösen; Schmelzp. 175°; 3. *Acetylendibromür*, $C_2H_2Br_2$, leicht bewegliche Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruche.

Das von Berthelot bereits dargestellte feste Acetylenjodür, $C_2H_2J_2$, bildet sich nach dem Vf. leicht u. in grossen Mengen in folgender Weise. Man vertheilt das mit absolutem Alkohol befeuchtete Jod in eine grössere Anzahl von Kölbchen, welche an einem starken Glasstabe aufgehängt sind und während des Einleitens von Acetylen fortwährend in schüttelnder Bewegung erhalten werden. Das Jod löst sich nach und nach auf und es scheiden sich Krystalle von Acetylendijodür aus. Mit dem unabsorbirten Acetylen entwich am Ende des Apparates ein angenehm riechendes, sehr flüchtiges Jodür. Die genannten Krystalle wurden durch Abtropfen gereinigt, mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Kalilauge geschüttelt und zwischen Fliesspapier getrocknet. Das Acetylendijodür krystallisirt in langen, dünnen, biegsamen Nadeln, welche einen intensiven charakteristischen Geruch besitzen; bei 73° schmelzen sie zu einer Flüssigkeit, die bei 70° wieder erstarrt. Spec. Gew. 3,303 bei 21°. Das Jodür verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist sehr beständig gegen Einwirkung von Licht und färbt sich nur, wenn es den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, gelb bis braun. Alkohol, namentlich heisser, ferner Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Anilin lösen das Acetylendijodür auf. Methyljodür wirkt gleichfalls nur lösend ein. Aus diesem festen Jodür wurde noch ein flüssiges Product von derselben Zusammensetzung erhalten, welches erst einige Grade unter Null fest wird; spec. Gew. 2,942 bei 21°.

Vf. beschreibt schliesslich die Einwirkung einiger Reagentien auf Acetylentetrabromür, woraus wir Folgendes hervorheben. Mit Ammoniak zersetzt es sich unter Bildung von flüssigem Tribromäthylen nach der Gleichung

$$C_2H_2Br_4 + NH_3 = C_2HBr_3 + NH_4Br.$$

Mit essigsaurem Kali entsteht dieselbe Verbindung. Mit Cyankalium und Cyanquecksilber wurde eine lösliche, aber nicht näher untersuchte Substanz erhalten, welche intensiv nach Levisticum officinale roch. Durch Einwirkung von Anilin endlich entstand *Acetylentriphenyltriamin* nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ CHBr_2 \end{array} + 3(C_6H_5NH_2) + 4HKO = \begin{array}{l} HO-NHC_6H_5 \\ | \\ HO-NHC_6H_5 \end{array} \!\!>NC_6H_5 + 4KBr + 4H_2O$$

Das Acetylentriphenyltriamin krystallisirt in zarten, seideglänzenden, leichten Nadeln, die bei 190° unter Gelbfärbung schmelzen; höher erhitzt, zersetzen sie sich. Sie sind in

löslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, mehr in heissem Alkohol, ferner löslich in Anilin, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform. Oxalsäure, Essigsäure, Weinsteinsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen gleichfalls das Amin auf und bilden damit unbeständige Salze, die sich in wässriger Lösung beim Stehen langsam, rasch beim Erwärmen zersetzen. Von dieser Base wurden das Chlorhydrat, ein Platinchlorid und Quecksilberdoppelchlorid dargestellt. (Ann. Chem. **178.** 109.)

**A. Lieben,** Notiz über *Aethylidenoxychlorid.* Vf. theilt neuere Versuche über die Darstellung dieser Verbindung mit, welche er namentlich in Folge einiger abweichenden Angaben von Kessel (C.-Bl. 1874. 296; Ann. Chem. Pharm. **175.** 46) ausgeführt hat. (Ann. Chem. **178.** 43.)

**W. Ramsay,** Ueber das *äthylunterschwefligsaure Natron.* (J. Chem. Soc. [2] **13.** 687.)

**A. Wischnegradsky,** Ueber drei neue *Pinacoline.* (Ann. Chem. **178.** 103; C.-Bl. 1875. 407.)

**L. Jackson,** Ueber *Methyl-* u. *Benzylselenide.* Methylmonoselenid $(CH_3)_2Se$, dessen Nitrat, Chlorid, Bromid, Jodid, Platinchlorid; Benzylmonoselenid $(C_6H_5CH_2)_2Se$, dessen Nitrat, Chlorid, Platindoppelchlorid; Benzyldiselenid $(C_7H_7)_2Se_2$; Benzylselenige Säure $(C_7H_7)SeOOH$, deren Ammonium-, Silber-, Natrium-, Barium-, Bleisalz; Benzylselencyanat $(C_7H_7)SeCN$; Nitrobenzylselencyanat, $C_7H_6(NO_2)SeCN$; ferner eine Reihe den Sulphinen entsprechender Verbindungen: *Selenine* od. besser Selenoniums: Trimethylselenoniumjodid $(CH_3)_3SeJ$; Benzyldimethylselenoniumtrijodid, $(C_7H_7)(CH_3)_2SeJ_3$; Platinbenzyldimethylselenoniumchlorid, $[(C_7H_7)(CH_3)_2SeCl]_2$. (Sill. Amer. Journ. [3] **10.** 139; vgl. C.-Bl. 1875. 162. 276.)

**H. Kolbe,** Ueber die *chemische Natur der Salylsäure.* Diese von Kolbe und Lautemann aus der Chlorsalylsäure durch Reduction mittels Natriumamalgam erhaltene Säure stimmt bekanntlich in ihrer Zusammensetzung mit der Benzoësäure überein, doch haben sie die Genannten wegen gewisser Differenzen für isomer mit derselben erklärt. Später wurde diese Ansicht von Reichenbach und Beilstein bestritten. Vf. hat sich jetzt grössere Mengen reiner Salylsäure verschafft und eine nochmalige genaue Prüfung derselben unternommen. Dabei hat sich gezeigt, dass die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte, absolut chlorfreie, also keine Chlorsalylsäure mehr enthaltende Salylsäure im Aeusseren ganz und gar keine Aehnlichkeit mit der Benzoësäure besass und dass auch die Salze der beiden Säuren, namentlich die Kalksalze, ein ganz verschiedenes Aussehen zeigten, so dass man hiernach entschieden berechtigt sein müsste, beide in der That für isomer zu halten; allein weiter wurde gefunden, dass beim Kochen mit Wasser alsbald der Benzoësäuregeruch auftritt und dass die mit den Wasserdämpfen übergehende Säure Benzoësäure ist. Eine genaue Untersuchung zeigte nun, dass Letzteres nicht auf eine Umwandlung von Salylsäure in Benzoësäure zurückzuführen ist, sondern dass nach sehr lange fortgesetzter Destillation von Benzoësäure mit Wasser (bis ein Tropfen des Destillates beim Verdunsten keine Krystalle mehr hinterliess) im Rückstande eine kleine Menge einer schwach gelblich gefärbten Substanz blieb, welche, mit der aus dem Destillate abgeschiedenen Benzoësäure versetzt, letzterer wiederum das Aussehen und die sonstigen Eigenschaften der Salylsäure ertheilten. Hieraus ergiebt sich, dass die Salylsäure allerdings nichts Anderes als Benzoësäure ist, deren Eigenschaften durch jene relativ sehr unbedeutende Menge einer fremdartigen, nicht näher zu bestimmenden Substanz vollständig maskirt erscheint. — Vf. theilt ferner mit, dass es ihm gelungen ist, die Salylsäure noch auf eine andere Weise schnell in reine Benzoësäure zu verwandeln, nämlich durch Behandlung mit übermangansaurem Kali, welches jene verunreinigende Substanz zerstört. Letztere ist wahrscheinlich durch Addition des nascirenden Wasserstoffs zur Benzoësäure bei deren Bildung aus Chlorsalylsäure neben Benzoleïnsäure entstanden, deren Geruch die rohe Salylsäure auch stets besitzt. Es ist somit bewiesen, dass aus der Chlorsalylsäure durch Natriumamalgam nicht, wie Vf. früher glaubte, eine der Benzoësäure isomere Verbindung, sondern Benzoësäure selbst entsteht. Damit ist aber nicht zugleich dargethan, dass eine Isobenzoësäure überhaupt nicht existiren könne. Wenn eine Isobenzoësäure sich isoliren lässt, so wird sie beim Erhitzen voraussichtlich ebenso leicht in Kohlensäure und Benzol zerfallen, wie die Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure sich in Kohlensäure und Phenol spalten und wie die Isobernsteinsäure unter gleichen Umständen in Kohlensäure und Propionsäure übergeht. (J. prakt. Chem. [N. F.] **12.** 151.)

**O. Hartmann,** Ueber die Einwirkung von *Natriumamalgam auf Chlordracylsäure.* Wenn auch nach den Beobachtungen von Reichenbach u. Beilstein und den in der vorigen Mittheilung erwähnten Versuchen von Kolbe vorauszusehen war, dass die Chlordracylsäure bei Behandlung mit nascirendem Wasserstoff ebenso wie die isomere Chlorsalylsäure Benzoësäure liefern werde, so war doch immerhin dafür der experimentelle Beweis beizubringen. Diesen hat Vf. ausgeführt. Die Darstellung der Chlordracylsäure geschah nach dem bekannten Verfahren durch Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Paraoxybenzoësäure. Nach gehöriger Reinigung wurden 93 Grm. derselben in wenig heissem Wacser suspendirt und nach und nach unter Erhitzen im Wasserbade 500 Grm. 4-proc. Natriumamalgams zugesetzt. Nach 9 Stunden wurde die Erwärmung unterbrochen und am folgenden Tage, da sich noch unzersetztes Amalgam vorfand, weiter fortgesetzt.

Die stark alkalische, von Quecksilber getrennte Salzlösung liess auf Zusatz von Salzsäure einen flockigen krystallinischen Körper fallen, während sich die Lösung milchig trübte von einem hernach in braunen Tropfen sich abscheidenden Oele. Sie nahm zugleich den deutlichen Geruch nach bitteren Mandeln an, jedenfalls veranlasst durch gleichzeitig gebildeten Benzylalkohol. Beim Auflösen dieser abfiltrirten Masse in kochendem Wasser blieb eine harzige Substanz zurück, aber ein Theil des Oeles ging mit in Lösung und mischte sich der beim Erkalten ausscheidenden festen Säure bei. Auch gelang es nicht, das Oel durch Neutralisiren mit Natronlauge und nachherige Destillation fortzuschaffen. Das Kalksalz dieser noch verunreinigten Säure war in Wasser sehr leicht löslich, daraus schwer zu krystallisiren. Die durch Salzsäure daraus wieder gefällte Säure, scharf getrocknet, hatte einen Schmelzpunkt von 115—116°. Auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser lieferte sie keine reinen Krystalle. Auch die Elementaranalyse ergab, dass man keine reine Benzoësäure hatte. Als man dieselbe aber mit Wasserdämpfen in einer mit Kühlapparat verbundenen Retorte verflüchtigte, besass die im Destillate enthaltene Säure alle Eigenschaften der Benzoësäure, welche beim nachherigen Vermischen mit dem, was in der Retorte zurückgeblieben war, genau wieder dieselbe undeutliche Krystallisation gab wie zuvor. (J. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 204.)

**A. G. Ekstrand**, Ueber das *Reten*. Bei der Verarbeitung der Producte von der trocknen Holzdestillation erhält man einen Rückstand, den man als Schmieröl benutzt. Dieser ist sehr reich an Reten, welches man durch Auspressen der stark abgekühlten Masse erhält. Es bildet eine grauliche, seifenartige Substanz von kreosotähnlichem Geruche und schmilzt bei 84—85°. Man wäscht diese mehrmals mit Aether, welcher die Unreinigkeiten löst, sich braun färbt und weisses, fast reines, bei 92—93° schmelzendes Reten zurücklässt. Die ätherischen Lösungen enthalten noch reichliche Mengen von unreinem Reten, welches bei der Verdunstung des Aethers zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren lässt sich der Körper im Zustande vollkommener Reinheit gewinnen. Das Reten krystallisirt in weissen Blättchen, schmilzt bei 98,5° und erstarrt bei 90° zu einer krystallinischen Masse. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{18}$; spec. Gew. des krystallisirten Retens 1,13, des geschmolzenen und abgekühlten 1,08. Es löst sich leicht in siedendem Alkohol, wenig in kaltem; ferner leicht in warmem Eisessig, aus welcher Lösung beim Erkalten der grösste Theil wieder krystallisirt; auch Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Aether lösen es leicht auf. In Wasser ist es unlöslich, besitzt weder Geschmack noch Geruch, verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor und Brom und giebt Additionsproducte, welche sich bei höherer Temperatur unter Entstehung von Substitutionsproducten zersetzen. Durch Salpetersäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur wenig, stärker in der Wärme angegriffen; rauchende Schwefelsäure löst es leicht, selbst in der Kälte, und die rothe Lösung giebt auf Zusatz von Wasser einen gelben Niederschlag. Die alkoholische oder essigsaure Lösung hinterlässt es beim Verdunsten in Form harziger Massen. Durch rauchende Schwefelsäure entsteht eine Sulphoverbindung. Mit Dinitroanthrachinon verbindet es sich zu einem in kleinen dunkel orangerothen Nadeln krystallisirenden Körper, welchen man erhält, wenn man die essigsauren Lösungen des Dinitroanthrachinons und des Retens eindunstet. Vf. beschreibt die Pikrinsäureverbindung, verschiedene Chlor- und Bromderivate, eine Sulphosäure sowie deren Salze, und ausserdem die Producte der Einwirkung von Chromsäure auf das Reten. Diese sind: *Dioxyretisten* $C_{18}H_{14}O_2$ (vgl. Wahlfors C.-Bl. 1860. 479), ferner ein Körper $C_{18}H_{16}O_3$ und ein anderer $C_{18}H_{17}O_4$. Das Dioxyretisten krystallisirt aus seiner siedenden alkoholischen Lösung in dunkelorangefarbenen Prismen, schmilzt bei 190° zu einer rothen Flüssigkeit, welche zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, ist löslich in Benzin, in Essigsäure und siedendem Alkohol. Diese Lösungen hinterlassen es beim Verdunsten in gut ausgebildeten Krystallen. Es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil in orangefarbenen Nadeln. In der Kälte wird es nicht durch Chlor, wohl aber durch Brom angegriffen unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Gewöhnliche Salpetersäure löst es in der Wärme und scheidet es beim Abkühlen wieder ab; durch rauchende Salpetersäure wird es schon in der Kälte zu einer dunkelrothen Flüssigkeit gelöst, aus welcher durch Wasser flockige Nitroproducte abgeschieden werden. In Schwefelsäure löst es sich unverändert und wird durch Wasser wieder gefällt. Erwärmt man diese Lösung im Wasserbade, so entwickelt sich schweflige Säure und man erhält beim Abkühlen eine rothe gelatinöse Masse, welche sich beim Kochen mit Wasser zu rothen krystallinischen Flocken zusammenballt. In verdünnter Kali- oder Natronlauge verändert es sich nicht, durch conc. Lauge aber wird es zu einer grünlichen harzigen Masse umgewandelt. Beim Schmelzen mit Kali giebt es eine schwarze Masse, welche sich in Wasser mit rother Farbe löst; diese Lösung giebt mit Schwefelsäure einen grünlichen Niederschlag, aus welchem durch Aether eine rothe harzige Masse extrahirt werden kann; der in Aether unlösliche Rückstand löst sich in Schwefelkohlenstoff oder Benzin mit schön blauer oder grünlich blauer Farbe; durch Eindunsten der Lösung erhielt man nadelförmige Krystalle, doch in zu geringer Menge, um analysirt werden zu können. Endlich löst sich das Dioxyretisten in zweifach-schwefligs. Natrium zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher man es durch

Zusatz von Salzsäure in unverändertem Zustande wiedergewinnt. Durch Einwirkung von Brom (2 Mol.) erhielt Vf. ein Bromderivat von der Formel $C_{40}H_{31}Br_4O_5$. Mit Baryt erhitzt gab das Dioxyretisten Wasser, ein brennbares Gas und ein rothes Oel, welches nach einiger Zeit erstarrte und beim Ausziehen mit Alkohol einen krystallinischen Körper von der Formel $C_{20}H_{21}O$ lieferte; das rückständige Oel gab beim Destilliren einen zwischen 215 und 220° siedenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{21}H_{22}$. — Der oben erwähnte zweite Körper $C_{16}H_{16}O_2$ krystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 139°, ist sehr löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, wenig löslich in Wasser und daraus in feinen Schuppen krystallisirend. Diese Lösung reagirt sauer und giebt mit Basen Salze. Vf. beschreibt das Natrium-, Kalium-, Barium- und Silbersalz. — Endlich der Körper $C_{18}H_{17}O_2$ schmilzt bei 222° und sublimirt bei höherer Temperatur, ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; auch er besitzt saure Eigenschaften und bildet Salze, von denen Vf. das Natrium-, Blei-, Silber- und Bariumsalz beschreibt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 55.)

**A. Glénard**, Ueber das *Emetin*. Vf. beschreibt die Darstellung des Emetins, $C_{30}H_{22}NO_4$, und eines krystallisirten Chlorhydrats desselben, $C_{30}H_{22}NO_4$,HCl. (C. r. **81**. 100.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Mercadante**, Ueber die *Bildung des Zuckers in den Früchten*. (Gazz. Chim. **5**. 125.)

**E. Schulze** u. **A. Urich**, Ueber die *stickstoffhaltigen Bestandtheile der Futterrübe*. Die bemerkenswerthesten Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende: 1. Die von den Vff. untersuchten Runkelrüben enthielten relativ geringe Mengen von Eiweissstoffen; nur 21,6 bis 38,9 p. c. des Gesammtstickstoffes waren in solcher Form vorhanden (unter der Annahme, dass der Stickstoff des Marks in seinem ganzen Betrage dem Eiweiss angehörte). — 2. Dagegen waren dieselben relativ reich an Amiden. Der in Form solcher Verbindungen vorhandene Stickstoff betrug 34,0 bis 45,7 p. c. vom Gesammtstickstoff. — 3. Asparagin fand sich unter diesen Amiden nicht vor; dagegen ein anderer Körper, welcher sich, wie Asparagin, beim Kochen mit Salzsäure unter Ammoniakbildung zersetzte. Die Rüben der einen Sorte enthielten ferner Betaïn in ähnlicher Menge, wie solches in den Zuckerrüben nach Scheibler's Angaben sich findet. — Wenn auch diese Untersuchungen sich nur auf zwei Rübensorten beziehen, so glauben die Vff. den Ergebnissen derselben doch wohl eine allgemeine Gültigkeit zuschreiben zu dürfen. Denn sie haben keinen Grund, anzunehmen, dass die untersuchten Rüben eine nicht normale Zusammensetzung gehabt hätten; auch stehen die Resultate durchaus nicht im Widerspruch mit denjenigen Thatsachen, welche über die Zusammensetzung der Runkelrüben bis jetzt bekannt gewesen sind. Wenn diese Annahme berechtigt ist, so sind die Ergebnisse der Arbeit nicht ohne Wichtigkeit für die Beurtheilung des Nährwerthes der Runkelrüben. In den Tabellen, welche den Nährstoffgehalt der Futtermittel angeben, sind für den Proteingehalt der Rüben die durch Multiplication des Gesammtstickstoffs mit 6,25 resultirenden Zahlen aufgeführt. Diese Zahlen sind schon deshalb mit einem Fehler behaftet, weil der Gesammtstickstoff auch den Stickstoff der salpetersauren Salze einschliesst. Da nun ferner der in organischer Form vorhandene Stickstoff nur zum kleineren Theile den Eiweisstoffen, zum grösseren Theile aber den Amiden angehört, so erklären die Vff. jene für den Proteingehalt der Rüben aufgefundenen Zahlen für gründlich falsch. Der wirkliche Proteingehalt der Runkelrüben wird vielleicht nur $^1/_3$ oder höchstens die Hälfte von den in den Tabellen angegebenen Werthen betragen. Auch in pflanzenphysiologischer Hinsicht scheint das Vorkommen einer so bedeutenden Menge von Amiden in den Rübenwurzeln von Interesse zu sein. Bei den nahen Beziehungen, welche zwischen Eiweisskörpern und Amiden Statt finden, drängt sich die Vermuthung auf, dass vielleicht die in den Rüben sich vorfindenden Amide im zweiten Vegetationsjahr der Rüben zur Neubildung von Eiweissstoffen Verwendung finden. Vff. beabsichtigen diese Vermuthung im Laufe des nächsten Sommers durch Versuche auf ihre Richtigkeit zu prüfen. (Landwirthsch. Vers.-St. **18**. 296.)

**F. Sestini** und **G. Del Torre**, Ueber den *Stickstoffgehalt des verschimmelten Milchserums*. Die Vff. fanden in den verschimmelten Antheilen des Versuchsobjectes den festen Rückstand stark vermindert, dagegen den Stickstoff relativ und absolut vermehrt und glauben, dass diese Erfahrung nützliche Anwendung bezüglich der Stickstoffbereitung in Düngemitteln finden könne. (Ber. Chem. Ges. **8**. 907.)

**O. Schmiedeberg** u. **E. Harnack**, Ueber die *Constitution und Darstellung des Muscarins*. In einer im Drucke befindlichen Arbeit über die Alkaloide des Fliegenpilzes (Arch. f. experim. Path. u. Pharmak.) hat Harnack nachgewiesen, dass das in jenem Pilz enthaltene Muscarin isomer ist mit dem Betaïn (Oxyneurin), von dem es sich indess, abgesehen von den charakteristischen Wirkungen auf Thiere, durch seine stark alkalische Reaction wesentlich unterscheidet. Neben dem Muscarin enthält der Fliegenschwamm eine zweite, nicht giftige mit dem Cholin (Neurin) oder Hydroxäthylentrimethylammoniumhydrat in allen wesentlichen Eigenschaften übereinstimmende und mit ihm isomere Base, die beim

Erhitzen wie dieses Trimethylamin giebt. Beide mussten Anfangs für identisch gehalten werden. Indess stellte sich bei der weiteren Untersuchung heraus, dass diese Base, die die Vff. *Amanitin* nennen, bei der Oxydation mit Salpetersäure nicht wie das Cholin, in Betaïn, sondern in Muscarin übergeht. Auch letzteres giebt beim Erhitzen Trimethylamin. Die Isomerie beider Basen beruht daher offenbar auf einer verschiedenen Stellung des Sauerstoffs innerhalb desselben Kohlenwasserstoffs. Es mus das Amanitin als Hydroxäthylidentrimethylammoniumbase ($N\begin{cases}(CH_3)_3\\CHOH—CH_3\\OH\end{cases}$) angesehen und dem freien Muscarin die Formel: $N\begin{cases}(CH_3)_3\\CHOH—CHO\\OH\end{cases}$ beigelegt werden. Die Oxydation verläuft hier in derselben Weise wie bei der Bildung des Betaïns aus der isomeren Aethylenbase. Im letzteren Falle entsteht an dem C, welcher nicht mit dem N zusammenhängt, Carbonyl, beim Muscarin die den Aldehyden gemeinsame Gruppe CHO. Das Betaïn reagirt daher neutral, das Muscarin stark alkalisch. Auch die giftigen Eigenschaften scheinen von dieser Gruppe abzuhängen. — Die aus Eierlecithin gewonnene Base ist nicht, wie es bisher angenommen werden musste, Hydroxäthylentrimethylammonium, sondern identisch mit dem Amanitin; denn sie geht wie dieses durch Oxydation mit Salpetersäure leicht in das Muscarin über. Das letztere kann daher bequem aus Hühnereiweiss gewonnen werden. Man befreit das aus den letzteren nach bekannten Methoden (vergl. Hoppe-Seyler, Handb. d. phys. u. path.-chem. Analyse, 4. Aufl. 140) dargestellte salzsaure Amanitin (bisher Neurin) durch Silberoxyd von der Chlorwasserstoffsäure, neutralisirt die Base mit Salpetersäure, dampft zur Syrupconsistenz ein u. lässt die Masse nach Zusatz von concentrirter Salpetersäure einige Stunden bei Wasserbadtemperatur stehen, bis die Entwickelung von salpetriger Säure aufgehört hat. Durch Neutralisiren mit Natron, Eindampfen zur Trockne und Extrahiren mit absolutem Alkohol erhält man nach dem Verdunsten desselben das rohe salpetersaure Muscarin, aus dem durch Ueberführen in das Goldsalz das Muscarin leicht völlig rein gewonnen werden kann. Die Wirkungen dieses Muscarins auf Thiere stimmen in jeder Beziehung mit denen des Fliegenpilzmuscarins überein. — Wegen der eigenthümlichen Natur der Aethylidenverbindungen ist die Synthese des Amanitins bisher nicht gelungen. Dagegen erhielten die Vff. ein kohlenstoffreicheres Muscarin aus Trimethylamin und käuflichem Isoamylenbromid, das sich hinsichtlich seiner Giftwirkungen von dem aus dem Fliegenschwamm und dem Amanitin der Eier dargestellten Muscarin nur dadurch zu unterscheiden scheint, dass es keine Pupillenverengerung hervorbringt. (Med. C.-Bl. **13**. 598.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**A. Cossa,** Ueber den *Gastaldit*. Dieses von Strüver so bezeichnete Silicat hat Vf. analysirt und berechnet daraus die Formel, $3(^1/_5R'_3 + {}^4/_5R'')O,2Al_2O_3,9SiO_2$, entsprechend einem ersten Anhydrid $Si_9H_{18}O_{27}$ einer Nonosiliciumsäure $Si_9H_{30}O_{28}$. R' entspricht Na, R'' entspricht Fe, Mg u. Ca. Das Mineral bildet monokline Prismen von spec. Gew. 3,016—3,044 und der Härte 6,5. Es wird durch Salzsäure nicht angegriffen und schmilzt in der Oxydationsflamme zu einer braunen magnetischen Perle. (Ber. Chem. Ges. **8**. 906.)

**J. A. Philipps,** Ueber Structur und Zusammensetzung gewisser *Pseudomorphosen* in der Gestalt des Orthoklas. (J. Chem. Soc. [2] **13**. 684; C.-Bl. 1875. 552.)

**G. W. Hawes,** Ueber *Diabantit* und über *Zonochlorit* und *Chlorastrolit*. (Sill. Amer Journ. [3] **9**. 454; **10**. 24.)

**Edw. S. Dana,** Ueber den *Chondrodit* von Tilly-Foster Iron Mine, Brewster, New-York. (Sill. Amer. Journ. [3] **10**. 89.)

**N. S. Maskelyne,** Ueber *Andrewsit und Chalkosiderit*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 586; C.-Bl. 1875. 408.)

**J. V. Janovsky,** Beitrag zur Kenntniss des *Cronstedtits*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 939.)

**L. Smith,** Beschreibung des in Nash County im Mai 1874 gefallenen Meteoriten. (Sill. Amer. Journ. [3] **10**. 147.)

**L. Smith,** Ueber ein *Meteoreisen* von Dickson (Tennessee). Dasselbe ist bereits am 1. August 1835 bei Charlotte in Dickson gefallen, aber bis jetzt wenig untersucht worden. Sein spec. Gew. ist 7,717, und der Analyse zufolge besteht es aus 91,15 Eisen, 8,01 Nickel, 0,72 Kobalt, 0,06 Kupfer. Es ist völlig frei von Schwefel und enthält nur äusserst wenig Phosphor. Der Gasgehalt desselben ist von **W. Wright** bestimmt worden. Man erhielt durch Erhitzen bis zur Rothgluth etwa 2,2 Vol. Gas, welche aus 71,04 H, 15,03 CO u. 13,05 $CO_2$ bestanden. (C. r. **81**. 84.)

# Untersuchungen über die Eiweisskörper

## Erste Abhandlung

von

P. Schützenberger.

(Fortsetzung.)

*Einwirkung von Barythydrat auf Eiweiss.* — Wenn man zu einer Lösung von Barythydrat coagulirtes feuchtes Eiweiss hinzufügt, so löst sich dasselbe allmälig darin auf und entwickelt dabei einen deutlichen Geruch nach Ammoniak. Erhitzt man das Gemenge zum Sieden, so geht die Lösung viel rascher von Statten und nach kurzer Zeit tritt eine sehr lebhafte Ammoniakentwickelung ein; von diesem Moment ab trübt sich die klare Flüssigkeit und setzt einen körnigen Niederschlag ab, der zum grössten Theile aus kohlensaurem Baryt besteht. Die Ammoniakentwickelung wird hierauf allmälig langsamer und zuletzt kaum wahrnehmbar, obgleich sie nicht vollständig aufhört, wie dies schon Nasse beobachtet hat.

100 Grm. coagulirtes trocknes Eiweiss lieferten in dieser Weise behandelt nach 144 stündigem Sieden mit 200 Grm. krystallisirtem Barythydrat und 1 Lit. Wasser (der Ballon war mit einem Rückflusskühler versehen, dessen offenes Ende in ein Gefäss mit titrirter Schwefelsäure geführt wurde, um auf diese Weise das Ammoniak zu bestimmen):

Ammoniak . . . . . 1,7 Grm.

entsprechend nahezu $^1/_{10}$ der in dem Eiweisse enthaltenen Stickstoffmenge.

Das Gewicht des während des Siedens abgeschiedenen unlöslichen Niederschlages betrug 14,7 Grm. Dieser Niederschlag bestand zum grössten Theile aus kohlensaurem Baryt, gemengt mit etwas oxals. und schwefligs. Baryt, sowie mit den Phosphaten alkalischer Erden und etwas Kieselsäure, welche letztere durch die lange dauernde Einwirkung auf das Glas aufgenommen worden war.

Um den darin enthaltenen kohlensauren Baryt zu bestimmen, wurde der ganze Niederschlag in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, filtrirt, mit reinem Ammoniak gefällt, wiederum filtrirt und zuletzt eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak hinzugefügt. Der so erhaltene kohlensaure Baryt entsprach nahezu dem ursprünglich in dem Niederschlage enthaltenen.

Sein Gewicht betrug . . . . . 11,1 Grm.

Wenn man annimmt, dass das Ammoniak und die Kohlensäure durch Spaltung einer in dem Eiweisse enthaltenen Harnstoffgruppe entsteht, so müssen sich für 1,7 Grm. Ammoniak 9,85 Grm. kohlens. Baryt abscheiden.

Um festzustellen, ob durch sehr lange fortgesetztes Sieden bei 100° und bei gewöhnlichem Luftdrucke die zersetzende Wirkung des Baryts auf das Eiweiss in Bezug auf Ammoniakentwickelung vollständig erschöpft werde, erhitzte ich in einem geschlossenen Gussstahlcylinder, den ich der Güte des Hrn. Ch. Meissonier verdanke, 90 Grm. trocknes coagulirtes, zuvor nach der Methode von Wurtz gereinigtes Eiweiss mit 180 Grm. krystallisirtem Barythydrate 8 Tage lang. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der erkaltete Cylinder geöffnet, der Inhalt auf ein Filter gegossen, der Niederschlag sorgfältig gesammelt und gut mit siedendem kohlensäurefreien Wasser gewaschen. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf in einer mit gewöhnlichem Kühlrohre versehenen Retorte destillirt u. das Destillat in eine Lösung von reiner Chlorwasserstoffsäure geleitet. Ich setzte die Destillation so lange fort, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen und alles Ammoniak vollständig ausgetrieben war. Folgende Resultate wurden erhalten:

Unlöslicher Niederschlag auf dem Filter (fast ganz aus kohlensaurem Baryt bestehend und nur geringe Spuren von Sulphit u. Oxalat enthaltend) 20,0 Grm.

Ammoniumplatinchlorid, erhalten durch Abdampfen der salzs. ammoniakhaltigen Lösung mit überschüssigem Platinchlorid . . . . 49,785 Grm.

100 Grm. reines coagulirtes u. getrocknetes Albumin würden daher geliefert haben:

| | |
|---|---|
| Ammoniak . . . . . | 4,21 Grm. |
| Kohlens. Baryt . . . . . | 22,2 „ |

Unter der obigen Annahme über die Abstammung des Ammoniaks und der Kohlensäure müssten:

| | |
|---|---|
| Kohlens. Baryt . . . . . | 24,0 Grm. |

erhalten worden sein.

Bei einem anderen Versuche mit 70 Grm. coagulirtem, nicht gereinigtem Eiweiss wurden gefunden:

| | |
|---|---|
| Ammoniak . . . . . | 3,52 Grm. |
| Kohlens. Baryt . . . . . | 17,00 „ |

Hiernach würden 100 Grm. Albumin ergeben:

| | |
|---|---|
| Ammoniak . . . . . | 4,97 Grm. |
| Kohlens. Baryt . . . . . | 24,3 „ |

Die Rechnung verlangt 28,8 Grm. kohlens. Baryt.

Man sieht, dass in diesen Versuchen das Gewicht des entwickelten Ammoniaks in Bezug auf das des abgeschiedenen kohlensauren Baryts immer etwas grösser ist als es sein müsste, wenn beide ausschliesslich nur der Harnstoffgruppe entstammten. Dies erklärt sich, wenn man — was nach dem weiter zu Erwähnenden wahrscheinlich ist — annimmt, dass das Eiweiss andere Gruppen, in geringer Menge enthält, welche fähig sind, Ammoniak zu liefern, ohne doch Kohlensäure zu geben (Taurin-gruppe, Amidocellulosegruppe etc.)

Indess ist das gefundene Zahlenverhältniss dem berechneten hinreichend nahe, um die Annahme, dass das Eiweiss die Elemente des Harnstoffes in der Form eines complexen Ureïds enthält, zu bestätigen.

Dieselbe Untersuchungsmethode habe ich nicht nur auf das Albumin selbst, sondern auch auf das eine der durch Schwefelsäure aus ihm erhaltenen Spaltungsproducte, nämlich auf das *Hemialbumin*, angewendet und dabei für Ammoniak und kohlens. Baryt Zahlen erhalten, die ebenfalls mit der Rechnung hinreichend gut übereinstimmen.

5 Grm. Hemialbumin, 72 Stdn. mit 20 Grm. Barythydrat gekocht, lieferten

| | |
|---|---|
| Ammoniak . . . . . | 0,153 Grm. |
| Kohlens. Baryt . . . . . | 0,778 „ |

Dies beträgt für 100 Grm. Albumin

| | |
|---|---|
| Ammoniak . . . . . | 3,06 „ |
| Kohlens. Baryt . . . . . | 15,56 „ |

entsprechend 3,93 Grm. Kohlensäure.

| | |
|---|---|
| Das Verhältniss zwischen $CO_2$ und $NH_3$ beträgt daher . . | 1,28 |
| Im Harnstoffe ist es gleich . . . . . | 1,29 |

Eine grössere Uebereinsimmung kann für derartige Versuche unbedingt nicht erwartet werden.

Die obigen Versuche ergeben ferner, dass die bei 150° entwickelte Ammoniakmenge nahezu das Dreifache von der bei 100° entwickelten beträgt und dass sie sich nach den ersten 24 Stunden nicht merklich mehr ändert. Der Geruch der barythaltigen Flüssigkeit während des Siedens ist nicht rein ammoniakalisch, sondern zugleich

eigenthümlich unangenehm und erinnert an den gewisser schwefelhaltiger Verbindungen; ferner färbt sich die salzsaure Lösung, durch welche die ammoniakalischen Dämpfe absorbirt werden, an der Luft bräunlichroth und scheidet eine kleine Menge eines unlöslichen rothen Niederschlages ab.

Die filtrirte und von Ammoniak durch Sieden vollständig befreite barythaltige Lösung ist hellgelb wie lichtes Bier. Der freie Baryt wurde durch hinreichend lange fortgesetztes Einleiten von Kohlensäure und darauf folgendes Sieden abgeschieden. Die hiervon abfiltrirte Lösung enthielt noch eine beträchtliche Menge eines durch Kohlensäure nicht fällbaren Barytsalzes. Bei einem Versuche mit 70 Grm. Albumin, welche 24 Stdn. lang auf 140° erhitzt worden waren, wurden in der durch Kohlensäure gefällten Lösung noch 6,2 Grm. Baryt gefunden. Diese Zahl variirt übrigens mit den Versuchsbedingungen, besonders mit der dabei angewendeten Temperatur und der Erhitzungsdauer. Die weitere Behandlung der Flüssigkeit geschah in verschiedener Weise, was von Wichtigkeit ist, wenn man keins der Spaltungsprodncte übersehen will. Die Natur dieser Producte hängt in gewisser Weise von den Versuchsbedingungen ab.

1. Durch ein selbst 120 Stdn. lang fortgesetztes Erhitzen bei gewöhnlichem Luftdrucke erfolgt die Spaltung des Eiweisses niemals vollständig. Man findet neben verschiedenen krystallisirbaren Producten, welche die Hauptmasse bilden, noch unkrystallisirbare Körper, die dem Hemiproteïdin durch ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung nahestehen und welche, der Einwirkung des Barythydrates bei 150° ausgesetzt, sich noch weiter unter Entwickelung von Ammoniak und Kohlensäure spalten.

Ihre Gegenwart erhöht die Schwierigkeiten der Analyse und verdunkelt die Deutung der Resultate. Es erschien daher zweckmässiger, ihre Bildung durch vollständige Spaltung des Eiweisses zu vermeiden, indem man immer auf 150° erhitzte.

2. Bei dieser Temperatur (150°) wird die Harnstoffgruppe nach Verlauf einiger Stunden vollständig zersetzt; bei längerer Erhitzungsdauer variiren dann die Resultate beträchtlich, je nachdem man den Versuch nach Ablauf von 24 Stdn. beschliesst oder 7—8 Tage lang fortsetzt.

Die Vergleichung der in dem einen und anderen Falle erhaltenen Resultate erleichtert die Erklärung der Thatsachen beträchtlich. Im ersten Falle erhält man nur krystallisirbare Verbindungen, allein diese sind nur Zwischenkörper, transitorische Derivate, an deren Stelle im zweiten Falle krystallisirbare Körper von einfacherer Zusammensetzung auftreten. Allerdings findet man auch in diesem Falle geringe Mengen von Körpern, welche den beim vorigen Versuche erhaltenen analog sind; aber man ist im Stande, diesen ihren wahren Platz anzuweisen.

Ich werde nun als Versuch I. II. und III. die drei Haupttypen der befolgten Untersuchungsmethoden beschreiben. Diese Versuche möge der Leser als ein Mittel aus mehreren in gleichem Sinne ausgeführten Versuchen, welche zu denselben Resultaten geführt haben, betrachten.

I. Versuch. — 70 Grm. coagulirtes trocknes Albumin wurden 24 Stdn. lang zwischen 140 und 150°C. mit 140 Grm. Barythydrat in dem Gussstahlcylinder erhitzt. Nach der Abkühlung wurde filtrirt, der krystallisirte kohlens. Baryt gesammelt, das freie Ammoniak, wie oben beschrieben, bestimmt, die vom Ammoniak befreite Flüssigkeit durch Kohlensäure vollständig zersetzt, abermals filtrirt und bis zum Auftreten von krystallinischen Krusten an der Oberfläche concentrirt.

Bei der Abkühlung gestand fast die ganze Masse zu einem Krystallbreie; die Krystalle wurden abgesaugt und die Mutterlauge concentrirt, wodurch man eine neue Krystallisation erhielt und diese mit der ersten vereinigte. Ich will diese Krystalle mit dem Buchstaben A bezeichnen.

Die syrupartige Mutterlauge lieferte bei weiterer Concentration nur noch Spuren von Krystallen; sie wurde mit Wasser verdünnt, der darin enthaltene Baryt durch

kohlensauren Ammoniak gefällt, darauf filtrirt und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne gedampft. Dieser trockne Rückstand enthielt keine Spur eines Ammoniaksalzes mehr. Denn er entwickelte, mit Alkalien erhitzt, kein Ammoniak. Er wurde gepulvert und mit seinem 25 bis 30fachen Gewichte absoluten Alkohols zu wiederholten Malen und zwar so oft ausgezogen, als die conc. Flüssigkeit beim Erkalten noch krystallisirte.

Diese Krystallisationen zeigen ein eigenthümliches Aussehen; sie bestehen aus weissen käsigen, mehr oder weniger durchscheinenden Klümpchen und verlieren beim Eintrocknen sehr bedeutend an Volumen. Gleich auf den ersten Blick erkennt man, dass sie aus zwei einander nahestehenden flockigen krystallinischen Körpern bestehen; denn der erste alkoholische Auszug giebt schon allein durch blosses Abkühlen eine reichliche Krystallisation, während die folgenden, welche man sehr oft wiederholen muss, um alles in Alkohol Lösliche zu erschöpfen, weit geringere Mengen einer mehr gallertartigen Substanz abscheiden, die sich beim Trocknen sehr zusammenzieht. Die Analyse hat, wie sich weiter unten zeigen wird, diese Annahme bestätigt.

Ich bezeichne dieses Krystallgemenge mit dem Buchstaben B.

Endlich bleibt noch eine reichliche Menge eines in Alkohol völlig unlöslichen, deutlich zuckerartig schmeckenden Rückstandes zurück, welchen ich C nenne. Folgende Zusammenstellung zeigt die relativen Mengen dieser bei der ersten Behandlung erhaltenen Producte:

| | |
|---|---|
| Kohlens. Baryt (mit Spuren von schwefligs. und oxals. Baryt) bei der Behandlung mit Barythydrat abgeschieden | 17,0 Grm. |
| Stickstoff entwickelt in der Form von Ammoniak . . . . | 2,9 „ |
| Krystalle A trocken . . . . . | 38,0 „ |
| Krystalle B trocken . . . . . | 20,0 „ |
| Rückstand C . . . . . | 3,0 „ |
| Kohlens. Baryt, gefällt durch Ammoniak und kohlens. Ammoniak, entsprechend dem durch Kohlensäure nicht fällbaren Baryt | 8,0 „ |

Die Krystalle A wurden mit 92 proc. siedendem Alkohol erschöpft. Man erhielt einen Rückstand, der zum grossen Theile aus *Tyrosin* bestand und dessen Gewicht ungefähr 5 p. c. vom Albumin betrug.

Die alkoholische Lösung schied beim Abkühlen dünne, schwach perlmutterglänzende Krystallblättchen ab. Nach dem Filtriren und Concentriren der Flüssigkeit erhielt man eine Mutterlauge, welche nach dem Eintrocknen und Wiederaufnehmen mit absolutem Alkohol flockige Krystalle abschied, die mit den oben erwähnten, in der Masse B enthaltenen Krystallflocken grosse Aehnlichkeit besassen.

Die oben erwähnten Krystallblättchen, welche die Hauptmasse des Rohproductes A ausmachen, sind ein Gemenge von *Leucin* und einem dem Leucin nahestehenden aber sich davon doch in gewisser Weise unterscheidenden Körper; seine Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist grösser, er besitzt einen deutlich zuckerartigen Geschmack und fällt saures Quecksilbernitrat (reines Leucin fällt, wie ich im Widerspruche mit den Angaben von R. Hoffmann gefunden habe, das saure Quecksilbernitrat nicht); auf Platinblech vorsichtig erhitzt, sublimirt er nur theilweise und hinterlässt einen Rückstand, der sich beim Verkohlen aufbläht (reines Leucin sublimirt vollständig).

Bei der Elementaranalyse endlich wurden für Kohlenstoff und Stickstoff Zahlen gefunden, die dem Kohlen- u. Stickstoffgehalte des Leucins nahestehen, für Wasserstoff dagegen ergab sich constant ein Deficit von etwa 1 p. c. Ich nenne diesen dem Leucin sehr ähnlichen Körper vorläufig *Leucein*.

Die Menge des Leucins, die zugleich mit dem Leuceïn erhalten wird, ist je nach den Versuchsbedingungen sehr schwankend. Beim Versuche I. war sie nur sehr gering; eine mittlere Menge wurde gefunden bei denjenigen Versuchen, welche durch

120 stündiges Erhitzen auf 100° zu Ende gebracht wurden; beim Versuche II. (siehe weiter u.), wo man den Baryt 8 Tage lang bei 150° auf das Eiweiss einwirken liess, verschwand das Leucein ganz und dafür wurde eine nahezu gleiche Menge wahres Leucin erhalten.

Hiernach lässt sich annehmen, dass das Leucein ein krystallisirbares Uebergangsproduct ist, aus welchem, wenn die Spaltung bis zu Ende geführt wird, Leucin entsteht. Lange Zeit hindurch habe ich diesen Körper für Leucin gehalten, welches mit einem anderen wasserstoffärmeren Producte gemischt ist, allein wegen seines homogenen Aussehens, ferner besonders deshalb, dass er trotz wiederholter Krystallisation aus Alkohol seine Zusammensetzung nicht ändert, und endlich wegen seines constanten Auftretens in mehr oder weniger grossen Mengen bei allen Operationen glaube ich doch, ihn für eine besondere chemische Verbindung halten zu müssen. Es wäre in der That merkwürdig, wenn man annehmen wollte, dass ein Körper, der bei 15 verschiedenen Versuchen immer wieder auftrat und seine ursprüngliche Zusammensetzung trotz wiederholter Reinigungen unverändert beibehielt, ein Gemenge zweier Substanzen sein sollte.

Die hier folgenden Elementaranalysen beziehen sich auf Producte, die bei verschiedenen Versuchen erhalten wurden. Ich bezeichne mit den gleichen Buchstaben Producte von der gleichen Darstellung und unterscheide durch die den Buchstaben angehängten Indices die verschiedenen Krystallisationen eines u. desselben Productes.

a. Krystalle erhalten durch 96 stündiges Kochen von Eiweiss mit Baryt, Reinigung durch zweimalige Krystallisation aus wässeriger und einmalige Krystallisation aus alkoholischer Lösung:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Substanz . . . | 0,216 | | | |
| Kohlensäure . . | 0,4315 | Kohlenstoff . . | 54,47 | p. c. |
| Wasser . . . | 0,172 | Wasserstoff . . | 8,84 | „ |

b. Einwirkung von Baryt (120 Stunden) auf Albumin, eine Krystallisation aus Wasser, eine aus Alkohol:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. Substanz . . . | 0,2975 | | | |
| Kohlensäure . . | 0,600 | Kohlenstoff . . | 55,00 | p. c. |
| Wasser . . . | 0,240 | Wasserstoff . . | 8,95 | „ |
| 2. Substanz . . . | 0,301 | | | |
| Kohlensäure . . | 0,601 | Kohlenstoff . . | 54,45 | „ |
| Wasser . . . | 0,2425 | Wasserstoff . . | 8,95 | „ |
| 3. Substanz . . . | 0,3265 | Stickstoff . . | 11,11 | „ |

Dasselbe Product wieder aufgenommen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge heissen Alkohols und daraus in Blättchen krystallisirend:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| b′ Substanz . . . | 0,249 | | | |
| Kohlensäure . . | 0,4945 | Kohlenstoff . . | 54,16 | p. c. |
| Wasser . . . | 0,2025 | Wasserstoff . . | 9,03 | „ |

Der Rückstand in Alkohol gelöst gab beim Abkühlen eine Krystallisation von perlmutterglänzenden Blättchen, und aus der Mutterlauge wurde noch eine zweite Krystallisation von ebensolchen Blättchen erhalten. Diese zwei Krystallisationen b″ und b‴ gaben bei der Analyse Zahlen, die der Zusammensetzung des Leucins sehr nahe kommen, aber im Wasserstoffgehalte geringer sind:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| b′. Substanz | . . | 0,2715 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,547 | Kohlenstoff | . . | 51,91 p. c. |
| Wasser | . . | 0,234 | Wasserstoff | . . | 9,57 „ |
| b‴. Substanz | . . | 0,2255 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,450 | Kohlenstoff | . . | 54,4 „ |
| Wasser | . . | 0,192 | Wasserstoff | . . | 9,45 „ |

Die alkoholischen Mutterlaugen von den Krystallen b′ lieferten bei der Concentration eine warzen- oder körnerförmige Krystallmasse von folgender Zusammensetzung:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| b⁗. Substanz | . . | 0,267 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,5475 | Kohlenstoff | . . | 55,7 p. c. |
| Wasser | . . | 0,188 | Wasserstoff | . . | 7,82 „ |

Dieser letztere kohlenstoffreichere und wasserstoffärmere Körper wurde nochmals unter folgenden Bedingungen erhalten: Hemiprotein gab mit Baryt in der oben beschriebenen Weise behandelt eine erste Krystallisation; die Mutterlaugen wurden durch Alkohol gefällt, wodurch sich ein Barytsalz abschied; die decantirte und destillirte Flüssigkeit lieferte nach dem Eintrocknen einen Rückstand, den man mit absolutem Alkohol aufnahm, und aus dieser Lösung wurden krümelige Krystalle erhalten. Letztere presste man ab, löste sie in kaltem Wasser, schlug durch Schwefelsäure Spuren von Baryt nieder und concentrirte, worauf sich Krystalle abschieden, die man in gewöhnlichem Alkohol löste, und aus dieser Lösung endlich schieden sich Krystalle ab, die nach dem Trocknen folgende Zusammensetzung hatten:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| c. Substanz | . . | 0,326 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,656 | Kohlenstoff | . . | 54,88 p. c. |
| Wasser | . . | 0,231 | Wasserstoff | . . | 7,87 „ |

d. Erste Krystallisation aus Wasser, erhalten durch Spaltung des Hemiproteïns und gereinigt durch dreimalige Krystallisation aus Wasser:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Substanz | . . | 0,3015 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,610 | Kohlenstoff | . . | 55,1 p. c. |
| Wasser | . . | 0,2345 | Wasserstoff | . . | 9,64 „ |

e. Krystalle, fast unter den gleichen Bedingungen erhalten:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Substanz | . . | 0,218 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,4315 | Kohlenstoff | . . | 53,98 p. c. |
| Wasser | . . | 0,1685 | Wasserstoff | . . | 8,5 „ |

f. Einwirkung von Baryt (120 Stunden bei 100°) auf Hemialbumin; erste Krystallisation aus Wasser in Alkohol aufgenommen, Krystalle aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten abgeschieden:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Substanz | . . | 0,2885 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,568 | Kohlenstoff | . . | 53,7 p. c. |
| Wasser | . . | 0,1685 | Wasserstoff | . . | 8,85 „ |

g. Coagulirtes Albumin 24 Stunden lang mit Baryt auf 140° erhitzt. Erste Krystallisation aus Wasser mit Alkohol von 92 p. c. aufgenommen; Krystalle beim Erkalten abgeschieden:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Substanz | . . | 0,2535 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,496 | Kohlenstoff | . . | 53,4 p. c. |
| Wasser | . . | 0,203 | Wasserstoff | . . | 8,89 „ |
| 2. Substanz | . . | 0,322 | Stickstoff | . . | 10,4 „ |

Diese Analysen sehr verschiedener Producte, theils aus Albumin, theils aus seinen beiden Spaltungsproducten erhalten und in verschiedener Weise gereinigt, zeigen die Existenz eines Körpers an, der in seinem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte (im Mittel 54,0 C und 11,0 N) dem Leucin nahe steht, aber ungefähr 1 p. c. Wasserstoff weniger enthält, nämlich im Mittel 8,8 statt 9,9 p. c.

Die beiden Analysen b'''' und c ergeben sogar 2 p. c. weniger Wasserstoff und etwas mehr Kohlenstoff als das Leucin.

Nach den Resultaten der Analysen b b' b'' b''' b'''' kann man annehmen, dass der erste Körper ein Gemenge von Leucin mit dem zweiten ist u. für diesen schlage ich den Namen Leuciproteïn vor.

Doch kehren wir zu Versuch I. zurück. Die alkoholischen Mutterlaugen von dem Leucin krystallisirten schwer, selbst nach der Concentration; sie wurden zur Trockne gedampft u. der Rückstand mit siedendem absoluten Alkohol aufgenommen; durch Abkühlung erhielt man krümelige Krystalle, welche durch eine zweite Krystallisation gereinigt wurden. Die Analyse ergab:

h. Krystallisation durch Abkühlung:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Substanz | 0,3215 | | | | |
| Kohlensäure | 0,578 | Kohlenstoff | | 49,0 | p. c. |
| Wasser | 0,242 | Wasserstoff | | 8,3 | „ |

h'. Krystallisation nach der Concentration der Mutterlauge von h:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Substanz | 0,3095 | | | | |
| Kohlensäure | 0,558 | Kohlenstoff | | 49,16 | p. c. |
| Wasser | 0,2225 | Wasserstoff | | 7,98 | „ |

*Krystalle B.* — Weiter oben wurde erwähnt, dass die Krystalle B aus zwei verschiedenen Substanzen zu bestehen schienen, von denen die eine, in siedendem Alkohol löslichere, gleich aus dem ersten alkoholischen Auszuge in reichlicher Menge erhalten wurde. Die hier folgenden Analysen beziehen sich auf diese Substanz.

i. Hemiproteïn mit Baryt erhitzt (100°); weisse, nicht perlmutterglänzende, sehr süss schmeckende Krystalle, durch Alkohol aus den syrupförmigen Mutterlaugen der ersten wässerigen Krystallisationen erhalten.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Substanz | 0,209 | | | | |
| Kohlensäure | 0,3755 | Kohlenstoff | | 48,95 | p. c. |
| Wasser | 0,1545 | Wasserstoff | | 8,21 | „ |
| 2. Substanz | 0,2825 | Stickstoff | | 12,88 | „ |

j. Hemiproteïn mit Baryt 120 Stunden lang erhitzt (100°), der Baryt durch Kohlensäure gefällt, die Flüssigkeit concentrirt und die beim Abkühlen sich abscheidenden Krystalle getrennt. Die syrupdicke Mutterlauge wurde durch Alkohol gefällt (Abscheidung eines pflasterartigen Barytsalzes), die Flüssigkeit eingetrocknet und der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol erschöpft, worin er sich schliesslich unter Hinterlassung einer geringen Menge desselben Barytsalzes löste. Die conc. alkoholischen Lösungen gaben krümelige Krystalle von süssem Geschmacke, sehr leicht löslich in Wasser. Dieselben wurden in Wasser gelöst, eine geringe Menge Baryt durch Schwefelsäure beseitigt, die Lösung concentrirt und daraus eine erste Krystallisation erhalten, von welcher bereits oben unter c die Analyse gegeben wurde. Die hiervon bleibenden Mutterlaugen wurden eingetrocknet u. hinterliessen einen Rückstand, welchen man mit absolutem Alkohol behandelte.

j'. Der durch Abkühlung der alkoholischen Lösung erhaltene Theil

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Substanz . . | 0,230 | | | |
| Kohlensäure . . | 0,409 | Kohlenstoff . . | 48,5 | p. c. |
| Wasser . . | 0,169 | Wasserstoff . . | 8,16 | „ |

j''. Der nach der ersten Behandlung mit Alkohol ungelöst bleibende Antheil

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Substanz . . | 0,249 | | | |
| Kohlensäure . . | 0,4545 | Kohlenstoff . . | 49,7 | p. c. |
| Wasser . . | 0,184 | Wasserstoff . . | 8,2 | „ |

k. Analoge Verbindung unter denselben Bedingungen erhalten, bei 100° getrocknet:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. Substanz . . | 0,3415 | | | |
| Kohlensäure . . | 0,602 | Kohlenstoff . . | 48,7 | p. c. |
| Wasser . . | 0,250 | Wasserstoff . . | 8,13 | „ |
| 2. Substanz . . | 0,4105 | Stickstoff . . | 13,6 | „ |

k'. Dieselbe Substanz auf 120° erhitzt

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Substanz . . | 0,289 | | | |
| Kohlensäure . . | 0,514 | Kohlenstoff . . | 50,06 | p. c. |
| Wasser . . | 0,208 | Wasserstoff . . | 8,25 | „ |

l. Ein anderes Product aus Albumin. Die erste wässerige Krystallisation wurde durch siedenden absoluten Alkohol aufgenommen; durch Concentration erhielt man einen käsigen Absatz; dieser wieder in kaltem gewöhnlichen Alkohol gelöst gab durch Concentration weisse, käsige, sehr süss schmeckende Krystalle:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. Getrocknet im Vacuum. — Substanz | 0,227 | | | |
| Kohlensäure . . | 0,402 | Kohlenstoff . . | 48,21 | p. c. |
| Wasser . . | 0,172 | Wasserstoff . . | 8,41 | „ |
| 2. Getrocknet bei 120°. — Substanz | 0,2475 | | | |
| Kohlensäure . . | 0,4545 | Kohlenstoff . . | 50,08 | „ |
| Wasser . . | 0,183 | Wasserstoff . . | 8,21 | „ |

m. Albumin 120 Stunden lang mit Baryt auf 140° erhitzt; der Baryt durch Kohlensäure und Schwefelsäure abgeschieden: die Mutterlauge der ersten wässerigen Krystallisation eingetrocknet, der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft; die alkoholische Lösung hinterliess bei der Abkühlung krümelige, süss schmeckende Krystalle.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. Substanz bei 120° getrocknet | 0,314 | | | |
| Kohlensäure . . | 0,542 | Kohlenstoff . . | 47,07 | p. c. |
| Wasser . . | 0,225 | Wasserstoff . . | 7,96 | „ |
| 2. Substanz . . | 0,450 | Stickstoff . . | 14,00 | „ |

n. Albumin 24 Stunden auf 140° mit Baryt erhitzt; der Baryt durch Kohlensäure und kohlens. Ammoniak entfernt, die Mutterlauge der ersten wässerigen Krystallisation eingedunstet, der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol aufgenommen. Die Analyse der letzten durch Concentration erhaltenen und in geringfügigen Mengen auftretenden Abscheidungen ergab:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Substanz . . | 0,239 | | | |
| Kohlensäure . . | 0,412 | Kohlenstoff . . | 47,0 | p. c. |
| Wasser . . | 0,174 | Wasserstoff . . | 8,09 | „ |

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass der durch unvollkommene Spaltung des Albumins erhaltene, im Wasser am meisten lösliche Antheil aus zwei in Wasser leicht löslichen, sehr süss schmeckenden, in kaltem absoluten Alkohol wenig, in heissem Alkohol leichter löslichen und miteinander krystallisirenden Körpern besteht, von denen der eine ungefähr 50 p. c. C, 8,2 H und 13,6 N, der andere 47 C, 8 H und 14 N enthält. Die für den Kohlenstoff und Stickstoff erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel der Amidobuttersäure oder eines Gemenges von Amidobutter- und Amidovaleriansäure überein, allein der Wasserstoff ist auch hier um 1 bis 0,8 p. c. zu gering, ganz ähnlich wie oben beim Leucein und dem Leuciproteïn. Es sind dies ebenfalls intermediäre Producte einer unvollkommenen Spaltung, aus denen niedere Homologe des Leucins entstehen. Ich schlage für diese Körper den Namen *α*- und *β-Glykoproteïn* vor.

Der *Rückstand C* des Versuches I, dessen Gewicht nur etwa 3—4 Grm. betrug, schmeckt nicht mehr süss, ist neutral, entwickelt durch Erhitzen mit Kali kein Ammoniak, ist in Wasser löslich, in absolutem Alkohol unlöslich; auf dem Platinbleche erhitzt, bläht er sich auf, verkohlt, ohne zu sublimiren, und riecht wie verbranntes Brod. Die Analyse dieses Productes, nachdem es mit siedendem Alhohol völlig erschöpft war, ergab

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| o. | 1. Substanz . . | 0,338 | | | |
| | Kohlensäure . | 0,549 | Kohlenstoff . . | 44,2 | p. c. |
| | Wasser . . | 0,232 | Wasserstoff . . | 7,6 | „ |
| | 2. Substanz . . | 0,273 | Stickstoff . . | 14,8 | „ |

p. Ein anderes Product auf dieselbe Weise aus Hemialbumin erhalten:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. Substanz . . | 0,266 | | | |
| Kohlensäure . | 0,414 | Kohlenstoff . . | 42,4 | p. c. |
| Wasser . . | 0,192 | Wasserstoff . . | 8,0 | „ |
| 2. Substanz . . | 0,289 | Stickstoff . . | 14,5 | „ |

Wenn wir den Rückstand C ausser Betracht lassen und von der geringen Differenz der Resultate absehen, so lässt sich aus allen diesen Analysen schliessen, dass man es hier mit Körpern zu thun hat, welche einer Reihe angehören, die neben der der Amidosäuren, $C_n H_{2n+1} NO_2$, herläuft u. einen geringeren Wasserstoffgehalt besitzt als letztere. Diese Resultate werden eine sehr natürliche Erklärung finden, wenn wir die Resultate des Versuches II studirt haben werden. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **23**. 216.)

(Fortsetzung folgt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Zur Darstellung von künstlichem Alizarin**, nach A. Gauhe. Möglichst reines Anthracen wird mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure auf 240—260°C. erhitzt, bis bei Verdünnen einer Probe mit Wasser kein Niederschlag mehr erfolgt. Die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure ist um so kleiner, je reiner das Anthracen ist; wird gewöhnliche conc. Säure verwendet, so bedarf es der 10- bis 20fachen Menge des Anthracens, von rauchender Schwefelsäure dagegen nur die 3- bis 10fache. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit ihrem 15- bis 20fachen Vol. Wasser versetzt und mit Aetzkalk oder kohlensaurem Kalke neutralisirt. Nachdem die Flüssigkeit, welche nun das Kalksalz der Anthracensulphosäure enthält, filtrirt worden ist, wird sie mit kohlensaurem Natron gefällt. Das so erhaltene Natronsalz der Anthracensulphosäure wird mit seinem zwei- bis dreifachen Gewichte Anthracen oder Alkali oder einem Gemische beider auf 180—260°C. erhitzt, bis eine Probe beim Lösen in kochendem Wasser nicht mehr eine intensivere Farbe erhält.

Dann wird die Masse in kochendem Wasser gelöst und mit Schwefel oder Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen. (Deutsche Ind.-Ztg. 1875. 386.)

## Technische Notizen.

**Vorkommen von Nickelerzen in Neu-Caledonien.** Beträchtliche Lager von Nickelerzen sind nahe dem Goldberge in der französ. Colonie Neu-Caledonien aufgefunden worden. Rohe Proben enthielten 6—7 p. c. metallisches Nickel, gereinigte 15 p. c. und mehr; das Erz existirt an der Oberfläche in fast unbegrenzter Menge. Kobalt scheint in den Erzen nicht vorhanden zu sein; aber Chromeisenstein findet sich in der Nähe dieser Lager. (B.- und Hüttenm.-Ztg.; Pol. C.-Bl. **29.** 1105.)

**Einhüllung der Dampfrohrleitungen mit Schlackenwolle** (vgl. C.-Bl. 1875. 441); nach LÜRMANN. Beim Einwickeln von Röhren mit Schlackenwolle bedient man sich am besten eines Blechcylinders, welcher 150 Mmtr. mehr lichte Weite als das zu umwickelnde Rohr äusseren Durchmesser hat. Der Blechcylinder hat eine Länge von 300—400 Mmtr. und ist der Länge nach in zwei durch Splinte oder andere ähnliche Mittel miteinander zu verbindende Hälften getheilt, welche je einen Handgriff in der Mitte haben. Man legt diesen Blechcylinder um das Rohr, so dass das eine Ende durch Flantsch oder Muffe geschlossen ist und drückt die Schlackenwolle in den Zwischenraum von Rohr und Blechcylinder, welches auf den ganzen Umfang 75 Mmtr. beträgt. Ist der Zwischenraum mit Schlackenwolle angefüllt, wobei man ein zu festes Stampfen vermeidet, so zieht man den Blechcylinder durch sanftes Hin- und Herdrehen mit Hülfe der Handgriffe voran und umwickelt den frei werdenden Theil der Schlackenhülle mit Draht. Dabei muss die Vorwärtsbewegung des Blechcylinders mit der Drahtumwickelung gleichen Schritt halten.

Man betupft dann die ganze Oberfläche der Schlacke mit Theer oder giebt auch einen etwa 5 Mmtr. starken Ueberzug von Cäment. Ein Ueberzug von Packleinen nützt wenig, weil derselbe durch den Einfluss von Licht und Luft sehr bald verwittert, selbst wenn er getheert wurde. Es sollen 100—120 Kilogrm. (?) Schlackenwolle zu einer Umhüllung von 75 Mmtr. Dicke pro Quadratmeter verbraucht werden. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **34.** 338.)

**Ueber Kumysextract,** von NESSLER. In Berlin verkauft man Kumysextract zur Darstellung von Kumys, welcher unter dem Namen *Liebig's Steppenmilch*, aber hier aus Kuhmilch bereitet wird, und dessen vortreffliche Wirkungen in vielen Zeitschriften gerühmt werden. Ein solches Fläschchen Kumys-Extract, aus der Berliner Fabrik bezogen, wurde vorgezeigt und zur näheren Untersuchung zur Verfügung gestellt. NESSLER übernahm diese Untersuchung u. berichtet darüber Folgendes: Die Substanz des Fläschcheninhaltes besteht aus einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron mit sehr viel ungelöstem Milchzucker. Ersteres soll wohl blos zur Neutralisation der Säure der Milch dienen, da der Milchzucker bei Gegenwart von Säure schwer gährt. Das Extract wird mit Milch gemengt und soll nach einer Stunde die Mischung schon genossen werden; in dieser Zeit ist aber noch keine Gährung erfolgt. (Verhandl. des naturw. Ver. in Carlsruhe; Pharm. Centralh. **15.** 165.)

**Puddeln mit natürlichem Gase.** Das Allerneueste in Bezug auf das Puddeln kommt aus den Vereinigten Staaten u. besteht in der Anwendung des natürlichen Gases, welches an einigen Localitäten aus den ölhaltigen Lagern ausströmt. Auf den Siberianwerken bei Pittsburgh in Pensylvanien ist ein Puddelwerk von ROGERS und BURCHFIELD seit letztem Frühjahre in Betrieb. Das Werk ist bei Leechburgh, Armstrong County, belegen und für die Manufactur des Eisenbleches bestimmt. Die Quelle, welche schon vor vier Jahren bei der Aufsuchung von Petroleum erbohrt wurde, ist an der gegenüberliegenden Seite des Kiskiminetas-Flusses belegen, 1200 Fuss tief und das Gas wird von derselben durch eine Röhre in einen horizontalen Cylinder, der mit einem Sicherheitsventile versehen ist, und von da quer über den Fluss bis zum Werke geleitet. Hier wird das Gas in gerader Richtung durch eine horizontale Röhre, die von kleinen Löchern durchbohrt ist, unter die Kessel geliefert. Auf diesem Wege ist eine sehr vollkommene Verbrennung gesichert. Die Speisung der Puddelöfen und Glühöfen geschieht in derselben Weise durch eine Röhre im Hintergrunde der Feuerbrücke; aber hier ist die Verbrennung nicht so vollkommen und eine beträchtliche Menge schwarzen Rauches steigt aus den Schornsteinen. Ein reichlicher Vorrath von Gas wird durch die Quelle beschafft und zwar mit einem sehr regelmässigen Drucke, welcher auf über 30 Pfd. geschätzt wird. Die Ersparung an Brennmaterial auf dem Werke, seit das Gas daselbst benutzt worden ist, wird etwa auf 140 Pfd. St. pro Woche geschätzt. (B.- u. H.-Ztg. **34.** 339.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

nov. 19

No. 41. **Chemisches** 13. October 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Untersuchungen über die Eiweisskörper, erste Abhandlung, von P. Schützenberger. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**L. Dufour,** Ueber die *hygrometrische Diffusion.* Vf. hat über diesen Gegenstand zahlreiche Versuche ausgeführt, welche folgende Resultate ergeben haben. 1. Wenn eine poröse Wand (poröse Thonzelle eines galvanischen Elementes) zwei Massen Luft von verschiedener hygrometischer Beschaffenheit trennt, so gehen durch die Wand zwei umgekehrte und ungleiche Diffusionsströme. Der stärkere Strom geht von der trockneren zur feuchteren Luft. Die Differenz der beiden Ströme hängt hauptsächlich von der Spannungsdifferenz der Dämpfe auf beiden Seiten der trennenden Wände ab. Die Temperatur ist entweder von gar keinem oder nur von sehr geringem Einflusse. — 2. Die hygrometrische Diffusion geht auch durch Platten von Marmor (5 Mmtr. dick, compact und homogen, polirt oder nicht polirt), desgleichen durch Gyps, Alabaster, Retortenkohle etc. von Statten. Wegen der grossen Porosität des Gypses kann die Diffusion auf beiden Seiten der trennenden Wand nur geringe Druckdifferenzen erzeugen, doch werden diese rasch erreicht. Beim Alabaster verläuft die Diffusion weit langsamer als beim Gyps und beim Marmor; er ist weit weniger permeabel für Gas als letztere beiden Substanzen. — 3. Wenn eine bestimmte Luftmenge in einem Gefässe eingeschlossen ist, dessen Wand theilweise porös ist, so stellt sich zwischen der inneren und äusseren Luft eine Druckdifferenz her, sobald innen und aussen verschiedene hygrometrische Zustände existiren Diese Differenz ist fast unabhängig von der Grösse der porösen Wandstelle, doch wird sie um so langsamer ihren Grenzwerth erreichen, je kleiner diese Stelle ist. Nach Verlauf längerer Zeit wird sich eine solche Differenz stets herstellen, selbst dann, wenn die poröse Stelle äusserst klein ist. — 4. Es hängt die Druckdifferenz unter sonst gleichen Umständen von der Dicke der porösen Platte ab. Für poröse Thone verhalten sich die Druckdifferenzen umgekehrt proportional den Quadratwurzeln der Dicke (Beobachtungsgrenzen 3—10 Mmtr.) — 5. Wenn der Druck auf beiden Seiten der porösen Scheidewand gleich bleibt, so hat der Ueberschuss des Diffusionsstromes von der trocknen Luft seinen grössten Werth erreicht. Dieser Ueberschuss variirt mit der Natur der Scheidewand und mit den hygrometrischen Bedingungen. Auch hängt er von der Dicke der Platte ab. Unter sonst gleichen Umständen ist er um so beträchtlicher, je dünner die Wand ist. Für Wände, deren Dicke 3,1 Mmtr., 5,1 Mmtr., 9,1 Mmtr. waren, betrug der Ueberschuss 100, resp. 72 und 51. — 6. Wenn die hygrometrische Diffusion eine Druckdifferenz zwischen den beiden Flächen der porösen Scheidewand hervorbringt, so wird der Ueberschuss des Volumens des stärkeren Stromes um so geringer, je mehr die Druckdifferenz zunimmt. Diese Abnahme erfolgt um so rascher, je dicker die Wand ist. (Arch. sc. phys. et nat. **53.** 177.)

**Faye,** Ueber die *Bildung des Hagels.* (C. r. **81.** 384.)

**F. Kohlrausch,** Bemerkungen zu Neesen's Beobachtungen über die *elastische Nachwirkung.* (Pogg. Ann. **155.** 579.)

**H. Streintz,** Erwiderung auf die Bemerkungen O. E. Meyer's zu des Vf's. Abhandl.: Ueber die *Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten.* (Pogg. Ann. **155.** 588.)

**A. Kundt** und **E. Warburg**, Ueber *Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase*. (Pogg. Ann. **155**. 525.)

**C. Müller**, Untersuchungen über die *Tonhöhen der Transversalschwingungen* poröser Gypsstäbe, wenn dieselben mit verschiedenen Flüssigkeiten getränkt sind. (Pogg. Ann **155**. 481.)

**H. Morton**, *Fluorescensverhältnisse* gewisser Kohlenwasserstoffverbindungen in den Steinkohlen- und Petroleumdestillaten. (Pogg. Ann. **155**. 551.)

**A. Oberbeck**, Ueber eine Methode, die *Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten für die Elektricität* zu bestimmen. (Pogg. Ann. **155**. 595.)

**C. W. Siemens'** *elektrisches Pyrometer*. Ueber dieses Instrument, welches auf die Abhängigkeit des elektrischen Leitungswiderstandes von der Temperatur begründet ist, wurde bereits früher (C.-Bl. 1873. 785) berichtet. Vf. hat jetzt eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht und darin zugleich das oben genannte Instrument beschrieben. (Pol. Journ. **217**. 291.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Hillebrand** und **Norton**, *Elektrolytische Abscheidung des Cers, Lanthans u. Didyms*. mitgetheilt von R. Bunsen. Die Zersetzungszelle, in welcher die Elektrolyse der geschmolzenen Chloride vorgenommen wird, ist ähnlich einem Grove'schen Elemente angeordnet: Das den Zinkcylinder und die Schwefelsäure enthaltende äussere Gefäss der Grove'schen Kette ist in dieser Zersetzungszelle durch einen gewöhnlichen, gegen 100 C.-C. Flüssigkeit fassenden, mit einem geschmolzenen Gemische von gleichen Aequivalenten Chlornatrium und Chlorkalium angefüllten Hessischen Schmelztiegel ersetzt, in welchem sich statt des Zinkcylinders ein als positive Elektrode dienender Cylinder von dünnem Eisenbleche befindet; derselbe ist 5 Cmtr. hoch, hat 2,5 Cmtr. im Lichten und läuft in einen nicht angelötheten oder angenieteten als Stromleiter dienenden Streifen aus. Von dem Cylinder wird eine 9 Cmtr. hohe, 2 bis 2,6 Cmtr. weite Thonzelle bester Qualität umschlossen, in welcher sich das zu zersetzende Chlorid befindet. Die in dasselbe bis zu $^2/_3$ Tiefen eintauchende negative Elektrode wird durch einen dickeren Eisendraht hergestellt, an dessen etwas dünn gefeiltem Ende ein etwa 15 Mmtr. langer pferdehaardicker Eisendraht leitend durch Umwickelung befestigt ist. Man steckt einen Thonpfeifenstiel so weit über den dickeren Draht, dass nur der an dem letzteren befindliche feine Eisendraht (ein 1 Cmtr. langes Stück dieses Eisendrahtes wiegt ungefähr $\frac{1}{4}$ Milligrm.) aus dem Pfeifenstiele hervorragt und mit dem geschmolzenen zu reducirenden Chloride in Berührung kommt.

Handelt es sich um die Reduction von Chloriden, welche durch Wasserdämpfe leicht in Oxyde übergehen, so darf die Schmelzung niemals mittels einer Gasflamme bewerkstelligt werden; aber auch zur Erhitzung weniger zersetzbarer Chloride sind Gasflammen besser zu vermeiden, da der in diesen enthaltene Wasserdampf eine Oxydation der bereits reducirten Metalle leicht wieder herbeiführen kann. Man darf daher bei den Schmelzungen in der Zersetzungszelle keine anderen als schon völlig glühende, keine Wasserdämpfe mehr ausgebenden Kohlen verwenden. Aus demselben Grunde glüht man auch vorgängig die für den Versuch bestimmten, mit Salmiak gemischten, zuvor auf das schärfste getrockneten Chloride so lange in einem Platintiegel, bis der grösste Theil des Salmiaks verflüchtigt ist und bewahrt die Masse gegen Feuchtigkeit auf das sorgfältigste geschützt in einem gut schliessenden Gefässe zum Gebrauche auf. Wenn bei dem Versuche selbst die Chlorverbindungen in der Zersetzungszelle zum Schmelzen gebracht werden, ist der Inhalt der Thonzelle mit einer Schicht zuvor der Glühhitze ausgesetzten Salmiakpulvers zu bedecken und dieses Salz in dem Maasse, wie es verdampft, durch Nachfüllen zu ersetzen.

Die Ausbeute an Metall und die Grösse des erhaltenen Metallregulus hängt wesentlich von der Temperatur ab, bei welcher die geschmolzenen Chloride vom Strome durchflossen werden: hat die Thonzelle eine erheblich über dem Schmelzpunkte des zu zersetzenden Salzes und des abzuscheidenden Metalles liegende Temperatur, so fallen die an der negativen Elektrode gebildeten Metalltropfen zu Boden und oxydiren sich dann gewöhnlich wieder auf Kosten der Kieselerde in die Thonzelle. Das Zulegen der Kohlen und das Nachfüllen des Salmiaks wird daher so regulirt, dass der obere Theil des Thonzelleninhaltes fest bleibt, der untere, die negative Elektrode umgebende aber sich in einem halb geschmolzenen breiigen Zustande befindet. Der Metalltropfen vergrössert sich dann, ohne in der teigigen Masse niederzusinken, und kann bei richtiger Leitung des Versuches bis zu einer haselnussgrossen Kugel anwachsen. Erst wenn man die richtige Beschaffenheit der Schmelzung getroffen hat, darf die Zersetzung durch den Strom begonnen werden, weil sich sonst das reducirte Metall leicht in Pulverform abscheidet und dem Inhalte der Thonzelle beimengt, was die Bildung grösserer Metallkugeln verhindert.

Ausser von der Temperatur hängt der Erfolg solcher Reductionen noch wesentlich von der absoluten Intensität des angewandten Stromes ab. Vier grössere Kohlen-Zink-Elemente reichen zu den Versuchen vollkommen aus. Die Thonzellen dieser Elemente enthalten

250 C.-C. Salpetersäure; die Kohlenstäbe sind 21 Cmtr. lang, 2,5 Cmtr. breit und 4,5 Cmtr. dick, und die wirksame, der Thonzelle zugekehrte Zinkfläche beträgt 590 Quadratcmtr. Bei verschwindend kleinem Leitungswiderstande im Schliessungsbogen erreicht diese Kette eine absolute Stromintensität von 340 B. A. Nach Einschaltung der glühenden Zersetzungszelle schwankt die Stromstärke während der Reduction um ungefähr 90. Im Originale findet sich eine tabellarische Zusammenstellung der während der Elektrolyse angestellten Strombeobachtungen, welche einen Einblick in den Verlauf des Processes geben. (Pogg. Ann. **155**. 633.)

**J. Krause**, Eine *neue Darstellungsweise des Thalliums*, Vf. bewirkte die Umsetzung des Thalliumchlorürs anstatt durch Schwefelsäure durch geschmolzenes zweifach schwefelsaures Natron, wobei die Bildung von schwefelsaurem Thalliumoxydul leicht und schnell erfolgt. Obgleich dieses Verfahren schon zur Darstellung im Grossen geeignet ist, so versuchte Vf. auf den Rath von J. Hoffmann die Umsetzung durch krystallisirtes schwefelsaures Natron. Die Versuche ergaben, dass eine sehr schwache Lösung dieses Salzes von ungefähr 3—5° B. die Umsetzung am besten bewirkt und aus dieser schwach angesäuerten Lauge mittels Zink Thallium metallisch ausfällt. Im Grossen verfuhr er folgendermaassen. Drei grosse Spritfässer, die gut ausgehobelt und gedichtet waren, wurden so neben und über einander aufgestellt, dass die Flüssigkeit des oberen durch einen Heber in das darunter stehende Fass entleert werden konnte. Im obersten Fasse wurde Flugstaub durch Wasser unter Erwärmung mit Dampf ausgelaugt, die geklärte starke Lauge durch einen Heber in das zweite Fass gebracht und durch Salzsäure das darin enthaltene schwefelsaure Thalliumoxydul als Thalliumchlorür niedergeschlagen. Der zweite Auszug des Flugstaubes im obersten Fasse wurde bei neuer Beschickung als Lösungsmittel angewendet. Thalliumchlorür setzt sich sehr schnell ab wie Chlorsilber, wenn man die Flüssigkeit, in welcher es suspendirt ist, stark bewegt. Vf. liess mittels eines Glasrohres Luft durchblasen und nach kurzer Zeit konnte die überstehende Flüssigkeit durch einen Heber abgezogen werden. Alsdann wurde das zweite Fass mit reinem Wasser gefüllt, durch Dampf erwärmt und so viel krystallisirtes schwefelsaures Natrium eingetragen, bis die Lauge die oben genannte Stärke von 5° B. hatte. Unter starkem Umrühren erfolgte die Umsetzung bald und wurde nun die Lauge durch einen Heber in das unterste Fass gebracht, schwach angesäuert mit Schwefelsäure und mit reinem Zink das Thallium metallisch ausgefällt. Dieses schwammartige Thallium wird mit ausgekochtem luftfreiem Wasser ausgewaschen, unter starkem Drucke gepresst, um alles Wasser zu entfernen, und alsdann geschmolzen. Diese Methode hat den Vortheil, dass die Darstellung ohne Erhitzung über directem Feuer bewerkstelligt werden kann, die Kosten derselben sehr gering sind, und dass man grosse Mengen continuirlich aufarbeiten kann, indem man jeden Tag aus dem betreffenden Quantum Flugstaub im obersten Gefässe das metallische Thallium im untersten gewinnt. Hat man einmal die betreffenden Gewichtsverhältnisse von Flugstaub, krystallisirtem schwefelsauren Natrium und Wasser bestimmt, so können grosse Mengen Flugstaub durch einen gewöhnlichen Arbeiter aufgearbeitet werden. Nach diesem Verfahren hat Vf. 10,5 Kil. metallisches Thallium dargestellt, und es bleibt der Zukunft überlassen, welche Verwendung dieses jetzt noch so seltene Metall finden wird. (Pol. Journ. **217**. 323.)

**Ad. Lieben u. Skraup**, Ueber die Zusammensetzung des löslichen *Berliner Blaus*. Dasselbe wurde mit ganz gleicher Zusammensetzung $K_2Fe_1(Fe_2)Cy_{12}$ sowohl aus gelbem Blutlaugensalz durch Ferridverbindungen als auch aus rothem Blutlaugensalze durch Ferroverbindungen erhalten. Mit Ferrosalz giebt es einen Niederschlag von Turnbulls Blau. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1079.)

**R. Böttger**, Ueber die *Aufbewahrung des mit Wasserstoff gesättigten Palladiums*. Ein zuvor mit Palladiumschwarz überzogenes und darauf mit elektrolytischem Wasserstoff völlig gesättigtes dickes Palladiumblech konnte unter wasserfreiem Glycerin weit länger als unter ausgekochtem Wasser (C.-Bl. 1874. 226), nämlich ca. $^1/_4$ Jahr lang aufbewahrt werden, ohne dass es die ihm zukommenden Eigenschaften einbüsste. Nach erfolgtem Abspritzen mit Wasser, behendem Trocknen mit zartem Fliesspapier und Umwickeln mit etwas Schiesswolle kommt ein solches Palladiumblech innerhalb weniger (ungefähr 3—4) Minuten ins heftigste Glühen, bringt die Schiesswolle zum Explodiren, und es zeigt sich dann noch mehrere Secunden lang ein schwach leuchtendes Knallgasflämmchen auf der ganzen Oberfläche des Bleches. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Graz 1875. 54.)

## 4. Organische Chemie.

**G. Gerlich**, Ueber *Pseudopropyl-* und *Allylrhodamür*. (Ann. Chem. **178**. 80; C.-Bl. 1875. 499.)

**Ad. Lieben**, Ueber die *Synthese von Alkoholen mittels gechlorten Aethers*. 3. Abhandlung. (Ann. Chem. **178**. 1; C.-Bl. 1875. 307.)

**Ad. Lieben**, Ueber *festes Benzoylchlorid*. Vf. beobachtete zufällig, dass Benzoylchlorid in einer Flasche, welche im Winter zwischen den Fenstern stand, vollständig krystallinisch

erstarrt war. Diese Beobachtung ist schon früher von SPERLICH u. LIPPMANN (C.-Bl. 1871. 115) gemacht. Der Schmelzp. der Krystalle liegt bei —1°. (Ann. Chem. **178.** 43.)

**J. Stenhouse** und **Ch. E. Groves**, Einwirkung von *Chlor auf Pyrogallol.* (Journ. Chem. Soc. [2] **13.** 704; C.-Bl. 1875. 548.)

**W. J. Lewis**, *Krystallographische Bestimmung des Mairogallols.* (Journ. Chem. Soc. [2] **13.** 711.)

**Fr. Landolph**, Ueber einige *Derivate des Anethols.* 1. *Anetholhydrür* oder *Aniscampher.* Das grüne russische Anisöl, wie es im Handel vorkommt, wurde mehrmals rectificirt und gab 90 p. c. eines bei 226—230° siedenden Productes, welches reines Anethol war. Um dieses in Anisaldehyd umzuwandeln, wurde es eine Stunde lang mit dem 6-fachen Gewicht Salpetersäure von 30° B. erhitzt. Das Reactionsproduct wurde zuerst mit Wasser, und dann mit einer verdünnten Natronlösung gewaschen; der nach der Destillation erhaltene ölige Körper betrug 18—20 p. c. des Anethols und erwies sich als ein Gemenge von Anisaldehyd und Aniscampher zu etwa gleichen Theilen. Man schüttelte das Product mit zweifach-schwefligs. Natron und wusch die dadurch erhaltene krystallinische Verbindung mit Aetheralkohol, bis sie vollkommen farblos war. Der Theil des Oeles, welcher sich nicht mit dem Disulphit verbunden hatte, ging in den Aetheralkohol über und wurde durch Abdestilliren desselben gewonnen; er besass einen sehr stark campherartigen Geruch, siedete bei 190—193° und hatte die Zusammensetzung des Aniscamphers oder Anetholhydrürs $C_{10}H_{16}O$. Das Anetholhydrür ist flüssig, leichter als Wasser, giebt mit Chromsäuremischung oxydirt eine in feinen Nadeln krystallisirende, bei 175° schmelzende Säure, welche alle Eigenschaften der Anissäure besitzt. Mit Chlorwasserstoff giebt es keine bestimmte Verbindung und gleicht hierin dem gewöhnlichen Campher. Die Gleichung, nach welcher die genannten beiden Verbindungen entstehen, ist folgende:

$$2C_{10}H_{12}O + 2H_2O + O = C_{10}H_{16}O + C_8H_8O_2 + C_2H_4O_2.$$

Es findet also zu gleicher Zit Fixation von Wasser und Oxydation Statt.

2. *Condensationsproducet.* Man erhitzte Anethol in Mengen von 4—5 Grm. mit alkoholischem Kali in geschlossenen Gefässen 18 Stunden lang auf 185°, destillirte dann den Alkohol ab, versetzte den Rückstand mit $^1/_3$ Wasser, zog das unangegriffene Anethol durch Aether aus, behandelte die wässrige Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, um die mit dem Kali verbundenen Körper zu trennen, u. zog letztere durch Aether aus. Der Aether wurde durch Verdunstung entfernt und der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Hierbei ging ein krystallisirbares Condensationsproduct über, während ein anderes im Ballon blieb Das erstgenannte Product ist sehr wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzin, welche es nach der Verdunstung als ein dickes schweres Oel hinterlassen. Das einzige Mittel, es im krystallisirten Zustande zu erhalten, besteht darin, dass man es in einem geschlossenen Gefässe im Wasserbade 2—3 Stunden lang erhitzt und die Röhren dabei oft schüttelt, um die Lösung zu begünstigen. Die Krystalle setzen sich erst nach 24- bis 48-stündiger Abkühlung ab, doch immer nur in geringer Menge. Sie bestehen aus klinorrhombischen abgeplatteten Tafeln. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{18}O_3$. Den Essigäther dieser Verbindung erhält man leicht, indem man sie 6 Stunden lang mit wasserfreier Essigsäure auf 100° erhitzt. Das erhaltene Product ist klebrig und in der Wärme leicht zersetzbar. Es entspricht der Formel $C_{20}H_{22}O_5$ und ist somit der *Diacetäther eines Diphenols.* — Dieses erste Product der Condensation ist, wie Vf. beobachtet hat, immer noch von einem anderen begleitet, dessen Menge unter den für die Entstehung des ersteren günstigen Bedingungen etwa die Hälfte des ganzen Productes beträgt und welches bei verlängerter Dauer der Reaction und besonders, wenn man conc. Kalilösung nimmt, das einzige Reactionsproduct bilden kann. Der Körper ist leicht brechend, schmilzt bei 65° und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{16}O_2$. (C. r. **81.** 97.)

**E. Grimaux**, Sythetische Untersuchungen über die Harnsäuregruppe. In einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1875. 372) hat Vf. über die Ureidderivate des Asparagins: Malylureidsäureamid und Malylureidsäure berichtet und dabei drei bromhaltige Producte beschrieben, welche durch Einwirkung von Brom und Wasser auf die Säure entstehen. Für diese drei Körper giebt Vf. jetzt die Formeln $C_9N_6Br_6N_4O_6$, $(C_9H_3Br_3N_4O_4)H_2O_2$ u. $C_8H_5BrN_4O_4$ Der zweite liefert mit Barytwasser behandelt ein unlösliches violettes Barytsalz, welches sich durch successive Einwirkung von Salpetersäure und Ammoniak in Murexid verwandelt. Vf. hat seine Untersuchungen fortgesetzt, die Reactionen der genannten Körper und ihre Relationen festgestellt und ausserdem zwei neue Verbindungen: $C_9H_6Br_2N_4O_5$ und $C_4H_4Br_2N_2O_2$, welche durch Einwirkung von Brom auf Malylureidsäure entstehen, gefunden.

*Hexabromlactomaluryl*, $C_9H_6Br_6N_4O_6$, krystallisirt in perlmutterglänzenden dünnen Schüppchen, welche sich in ihrem 35-fachen Gewichte siedenden Wassers lösen; giebt mit Alkalien selbst in der Kälte Bromoform, Oxalat und Bromür. Mit Bromwasserstoffsäure längere Zeit auf 100° erhitzt giebt es Wasser und Brom ab und verwandelt sich in $(C_9H_3Br_2N_4O_3)_2H_2O$. Dieser Körper erscheint als ein weisses, im feuchten Zustande schillerndes Pulver, welches sich in 4 Thln. siedendem Wasser löst. Mit Wasser und Brom er-

hitzt verwandelt er sich in die ursprüngliche Verbindung $C_9H_6Br_6N_4O_6$. Mit Ammoniak gekocht giebt er eine gelbe amorphe Substanz, welche mit einigen Tropfen Salpetersäure behandelt sich in eine krystallinische Masse verwandelt, die die Reaction der Dialursäure zeigt, obgleich sie löslicher ist als letztere. Im Wasserbade mit etwas Ammoniak erhitzt verwandelt sie sich in Murexid.

Der *Körper* $C_8H_5BrN_4O_4$ mit Wasser und Brom auf 100° erhitzt giebt eine schön krystallisirte Verbindung; *Hydrodibrommalonylharnstoff*, $C_4H_4Br_2N_2O_3$: $C_8H_5BrN_4O_4 + 5Br + 2H_2O = 2C_4H_4Br_2N_2O_3 + HBr$. Dieser Harnstoff entsteht leicht durch directe Einwirkung von Brom auf Malylureidsäure und Wasser bei 100°. Er bildet grosse hexagonale, stark glänzende Tafeln; er enthält 2 Atome Wasserstoff mehr als der Dibrommalonylharnstoff von Baeyer und kann als Dialursäure, $C_4H_4N_2O_4$, betrachtet werden, in der 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Brom ersetzt ist. Er ist in seinem 4 bis 5-fachen Gewicht kalten Wassers löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Seine verdünnte Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak bis nahe zum Sieden erhitzt liefert unter Absorption des atmosphärischen Sauerstoffs eine purpurrothe Lösung, welche alle Eigenschaften des Murexids besitzt: $2C_4H_4Br_2N_2O_3 + 6NH_3 + O = C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + 4NH_4Br + H_2O$. Der *Körper* $C_9H_6Br_4N_4O_5$ entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von trocknem Brom auf Malylureidsäure. Er ist amorph und gelblich. Durch Einwirkung von Brom und Wasser geht er in Hexabromlactomaluryl über. Die Reactionen des Hydrodibrommalonylharnstoffs machen seine Umwandlung in eine der Alloxangruppe angehörende Verbindung wahrscheinlich. Vf. ist bis jetzt noch nicht dazu gelangt, diese Umwandlung zu realisiren, doch theilt er vorläufig mit, dass er durch Einwirkung von Silberoxyd auf Hydrodibrommalonylharnstoff unter Reduction von Silber und Entstehung von Bromsilber eine Lösung erhielt, welche die Eigenschaften einer Dialursäurelösung zeigte. (C. r. **81**. 325.)

**G. H. Beckett** u. **C. R. A. Wright**, Ueber *Narceinabkömmlinge*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 699; C.-Bl. 1875. 549.)

**G. H. Beckett** u. **C. R. A. Wright**, Ueber die *Einwirkung organischer Säuren u. deren Anhydride auf natürliche Alkaloide*. 5. Theil. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 687; C.-Bl. 1875. 549.)

**F. Sestini**, Einwirkung von *Acetylchlorür auf Santoninsäure und Santonin*. Die hierdurch erhaltene Acetylsantoninsäure hat die Formel $C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_4$. (Gazz. Chim. **5**. 121; C.-Bl. 1874, 790.)

**T. L. Phipson**, Ueber das *Melilotol*. Das Melilotol ist ein saures, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Oel, welches durch Einwirkung von Kali sowie auf andere Weise in Melilotsäure umgewandelt werden kann. Vf. hat es aus Melilotus officinalis durch Destillation mit Wasser dargestellt. Die Pflanze wurde zur Blüthezeit gesammelt und man erhielt ungefähr 0,2 p. c. von der getrockneten Substanz. Das Melilotol bildet den Ausgangspunkt zahlreicher interessanter Verbindungen. Es giebt zunächst Melilotsäure, welche ihrerseits in Cumarin ungewandelt werden kann. Das Melilotol und nicht das Cumarin ist die Ursache des bekannten Heugeruches von Melilotus. Es ist schwer, dasselbe von der Melilotsäure vollständig zu trennen. Seine Zusammensetzung scheint $C_{18}H_8O_4$ u. die des Cumarins $C_{18}H_6O_4$ zu sein. (Chem. N. **32**. 25.)

**Clin**, Darstellung von *krystallisirtem Monobromcampher*. Der Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, entsteht durch Substitution von 1Br für 1H in dem Molekül des Camphers und lässt sich auf zweierlei Weise gewinnen: Entweder man destillirt das Campherbromür $C_{10}H_{16}OBr_2$ u. fängt das über 264° destillirende Product auf, oder man erhitzt ein Gemenge von 1 Mol. Campher und 2 Mol. Brom in geschlossenen Röhren auf 100°, reinigt und krystallisirt, wobei man indess nur kleine Krystalle erhält. Vf. hat auf letzterem Wege, doch ohne Anwendung von Druck und ohne Destillation, sehr grosse prächtige Krystalle erhalten. (C. r. **81**. 284.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**C. Bischof**, Neues *Feldspathvorkommen* im Odenwald, nebst *Bestimmung der Schmelzbarkeit*, und das dafür sich ergebende Gesetz. (Pol. J. **217**. 319.)

**v. Schröckinger**, Ueber den *Schraufit*. Diesen Namen hat ein neues fossiles Harz erhalten, welches in der Bukowina in der Nähe des Dorfes Wamma in einem etwa 1,9 Mtr. mächtigen Lager von Sandsteinschiefer in bis 10 Ctmr. dicken Stücken vorkommt. Die Härte des Harzes ist 2–2,8, spec. Gew. 1,0–1,12, Schmelzp. 326°. Die Farbe ist hyacinthroth, bisweilen blutroth, selten gelb. Dasselbe ist bröckelig, so dass es nicht auf der Drehbank verarbeitet werden kann; einzelne Stücke lassen sich anschleifen und poliren. Das Harz ist nur theilweise in Benzol, Alkohol und Chloroform löslich; bei der trocknen Destillation giebt es nur wenig Bernsteinsäure. Die chemische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{11}H_{16}O_2$. (Oesterr. Ztschr. **23**. 307.)

**A. W. Wright**, Untersuchung der *aus einem Meteoreisen von Java extrahirten Gase*. Dieser Meteorit war am 12. Februar 1875 in Java gefallen. Vf. hat Bruckstücke davon

auf verschiedene Temperaturen erhitzt und dabei die entwickelten Gase analysirt. Man erhielt:

| | Bei 100° | Bei 250° | Unter Rothgluth | Bei schwacher Rothgluth | Bei lebhafter Rothgluth |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlensäure | 95,46 | 92,32 | 42,27 | 35,82 | 5,56 |
| Kohlenoxyd | ? | 1,82 | 5,11 | 0,49 | 0,00 |
| Wasserstoff | 4,54 | 5,86 | 48,06 | 58,51 | 87,53 |
| Stickstoff | 0,00 | 0,00 | 4,56 | 5,18 | 6,91 |

(Sill. Amer. Journ. [3] **10**. 44.)

**J. B. Schober,** Ueber das *Wasser des Uts'schen Mineralbades* bei Amberg. Dieses Wasser enthält im Liter:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlornatrium | 0,053 Grm. | Kohlens. Eisenoxydul | 0,031 Grm. |
| Schwefels. Kalk | 0,008 „ | Eisenoxydhydrat, susp. | 0,004 „ |
| Schwefels. Magnesia | 0,006 „ | Thonerde und Kieselsäure | 0,006 „ |
| Kohlens. Kalk | 0,211 „ | Humusartige org. Materie | 0,053 „ |
| Kohlens. Magnesia | 0,049 „ | Summe der fixen wägb. Bestandthle. | 0,421 Grm. |

Ausserdem freie und halbgebundene Kohlensäure 0,321 Grm. = 169 C.-C.; ferner Spuren von Schwefelwasserstoff und in nicht wägbaren Mengen salpeters. Kali, salpeters. Ammon, phosphors. Kalk und kohlens. Manganoxydul. (N. Rep. Pharm. **24**. 402.)

## 7. Analytische Chemie.

**David u. Rommier,** Ueber die *Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in den Sulphocarbonaten des Kaliums und Natriums.* Das von den Vff. empfohlene Verfahren gründet sich auf die Einwirkung der arsenigen Säure auf die in Wasser gelösten Sulphocarbonate. Erwärmt man eine solche Lösung mit einem Reagens, so spaltet sich Schwefelkohlenstoff ab, welcher durch Kochen verflüchtigt wird; die Flüssigkeit wird klar und scheidet nach Zusatz von Säuren Arsensulphür ab, welches man bestimmt. Die Vff. beschreiben einen zu dieser Bestimmung geeigneten Apparat. (C. r. **81**. 156.)

**W. Flight,** Ueber die *Trennung des Eisenoxydes und der Thonerde* bei Gegenwart von Phosphorsäure. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 592; C.-Bl. 1875. 425.)

**Arm. Gautier,** Ueber die vollständige *Trennung des Arsens von animalischen Stoffen* und über die Bestimmung desselben in verschiedenen Geweben. Vf. behandelt die zu untersuchenden Körpertheile nach einander mit gewöhnlicher reiner Salpetersäure, Schwefelsäure und zuletzt wieder mit Salpetersäure 100 Grm. Muskeln, Leber oder Gehirn werden in einer Schale von 600 C.-C. Inhalt mit 30 Grm Salpetersäure gelinde erwärmt. Sobald die Masse klebrig geworden ist und an den Wänden zu haften beginnt, nimmt man die Schale vom Feuer, fügt 6 Grm. Schwefelsäure hinzu und erwärmt wiederum gelinde, bis die Masse schwärzlich wird. Jetzt fügt man 15 Grm. Salpetersäure tropfenweise hinzu. Das Ganze wird wiederum flüssig, reichliche salpetrige Dämpfe entwickeln sich, u. schliesslich erhitzt man bis zur Verkohlung und zum Auftreten dicker Dämpfe. Der schwarze Rückstand wird zerrieben, mit siedendem Wasser erschöpft, filtrirt, das Filtrat wiederum erwärmt und mit etwas schwefligs. Natron versetzt, bis der Geruch nach schwefliger Säure auftritt. Hierauf fällt man in bekannter Weise das Arsen mit Schwefelwasserstoff etc. Bei diesem Verfahren werden durch die erste Behandlung mit Salpetersäure die in den organischen Substanzen enthaltenen Chlorüre zersetzt, und die Bildung von Königswasser mit verhältnissmässig geringem Antheil an Salzsäure gestattet das Chlor zu verjagen, ohne dass eine Spur von Arsen mit entweicht. Hiervon hat sich Vf. durch directe Versuche überzeugt. Wenn man dann Schwefelsäure zusetzt, so tritt eine lebhafte Oxydation ein, doch erfolgt die Zerstörung immer ohne Entflammung, was nicht selten der Fall sein würde, wenn man ohne Zusatz von Schwefelsäure weiter erhitzt. Um endlich die Reduction der Schwefelsäure zu verhüten, die organische arsenhaltige Masse sicher zu zerstören und sie in eine geringe Menge leichter, bequem auszuwaschender Kohle zu verwandeln, fügt man schliesslich nochmals Salpetersäure hinzu, welche bei der betreffenden Temperatur die organischen Stoffe angreift, ohne dass die Schwefelsäure reducirt wird und ohne dass sich Schwefelarsen bildet. Die hiernach zurückbleibende Kohle enthält nach dem Auswaschen kein Arsen mehr, wovon sich Vf. ebenfalls durch directe Versuche überzeugt hat. (C. r. **81**. 239.)

**Arm. Gautier,** *Bestimmung des Arsens* in organischen Substanzen mittels des Marsh'schen Apparates. Die Ansicht, dass der Arsenwasserstoff durch den Marsh'schen Apparat nicht vollständig zersetzt, sondern zum Theil in festes Hydrür umgewandelt werde, ist namentlich von Dragendorff vertreten, welcher sich dabei auf Versuche stützt, bei denen er niemals das ganze dazu verwendete Arsen wiedergewinnen konnte, selbst dann nicht, wenn er den Strom sehr langsam und Tage lang durch die Röhre leitete. Vf. hat den Gegen-

stand von Neuem untersucht und im Gegentheile gefunden, dass das im Arsenringe abgesetzte Arsen bis auf ein Decimilligramm genau der angewendeten Menge entspricht. Er bediente sich zur Gasentwicklung eines Ballons von 180—200 C.-C., brachte 25 Grm. reines Zink hinein und stellte ihn in kaltes Wasser. Das sich entwickelnde Gas geht zuerst durch einen Asbestpfropfen und dann durch eine Glasröhre von 2 Mmtr. Durchmesser, welche auf eine Länge von 20 - 25 Centimtr. mit Messingblech umgeben ist und an dieser Stelle durch Kohlen erhitzt wird. Zuerst wurde Wasserstoff entwickelt mittels reiner Schwefelsäure, die mit ihrem fünffachen Gewichte Wasser verdünnt war (verdünnte Normalsäure), unter Zusatz einiger Tropfen Platinchlorid (Verdünnung 1 : 20). Sobald alle Luft aus dem Apparat verdrängt war, wurde die arsenhaltige Substanz, wie man sie nach dem oben angegebenen Verfahren erhält, in 45 Grm. verdünnter Säure gelöst und mit 5 Grm. reiner Säure versetzt. Diese völlig abgekühlte Lösung wurde dann sehr allmälig und in kleinen Portionen in den Apparat gebracht. Hierzu war bei Anwendung von 0,005 Grm. arseniger Säure ungefähr eine Stunde nöthig. Darauf mischte man 25 Grm. verdünnte Normalsäure mit 5 Grm. reiner Säure und goss diese Mischung allmälig in den Apparat; endlich wurden nochmals 25 Grm. Normalsäure mit 12 Grm. reiner Säure gemischt und ebenso in den Apparat gebracht. Auf diese Weise ging die Gasentwicklung mit der grösstmöglichen Wassermenge und ohne wahrnehmbare Erhitzung von Statten, so dass sich keine Spur von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff bildete. Die Dauer des ganzen Versuchs betrug $2^1/_2$ bis 3 Stunden. Wenn die Flüssigkeit der Gasentwicklungsflasche nur Spuren von löslichen Arsenverbindungen enthält, so gehen die letzten Antheile mit ausserordentlicher Langsamkeit über, weshalb man die Anwendung einer 10—12-fachen verdünnten Schwefelsäure, welche Dragendorff empfiehlt, vermeiden muss. Unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln erhielt Vf. folgende Resultate:

| | | Gewicht des Arsenringes | Berechnet |
|---|---|---|---|
| 0,005 Grm. | $As_2O_3$ mit 5 Tropfen Platinchlorid | 0,00377 Grm. | 0,00379 Grm. |
| 0,005 „ | „ „ 2 „ „ | 0,00367 „ | 0,00379 „ |
| 0,005 „ | „ zuvor in $As_2O_5$ verwandelt, mit 4 Tropfen Platinchlorid | 0,00375 „ | 0,00379 „ |
| 0,005 „ | „ mit 100 Grm. Muskelfleisch gemischt, nach obiger Methode extrahirt und als $As_2O_5$ in den Apparat gebracht | 0,00372 „ | 0,00379 „ |
| 0,0025 „ | „ mit 100 Grm. Blut gemischt und ebenso behandelt | 0,00178 „ | 0,00188 „ |

Nach diesem Verfahren bildet sich sonach keine Spur von festem Arsenwasserstoff und man kann das Arsen mit voller Sicherheit, selbst wenn es mit einer nicht zu grossen Menge organischer Substanz gemischt war, quantitativ bestimmen. Anders dagegen werden die Resultate, wenn man, um die an sich langsame Wasserstoffentwicklung durch das reine Zink zu beschleunigen, an Stelle des Platinchlorids einige Tropfen schwefels. Kupfer zur Flüssigkeit setzt. Dies ist durchaus zu verwerfen. Denn wie grosse Sorgfalt man auch sonst anwenden und wie lange der Apparat auch in Gang erhalten werden möge, so hat man immer einen beträchtlichen Verlust, welcher bei Anwendung von 4—10 Mgrm. arseniger Säure $^1/_4$—$^1/_2$ betragen kann. Dies ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

| | | Gewicht des Arsenringes | Berechnet |
|---|---|---|---|
| 0,005 Grm. | $As_2O_3$ mit 3 Tropfen Kupfervitriol (1:10) | 0,00296 Grm. | 0,00379 Grm. |
| 0,010 „ | „ „ einigen Tropf- „ | 0,0048 „ | 0,00758 „ |
| 0,005 „ | „ „ 45 „ „ | 0,00277 „ | 0,00379 „ |
| 0,005 „ | „ zuvor in $As_2O_5$ umgewandelt, mit 3 Tropfen Kupfervitriol | 0,0023 „ | 0,00379 „ |

Die Anwendung eines Kupfersalzes bedingt nicht nur Verlust, sondern verlangsamt auch den Versuch. Es kann vorkommen, dass Spuren von Arsen, welche in dem Zink oder in der Schwefelsäure enthalten sind, selbst nach $^1/_2$ stündiger Dauer des Versuches noch gar keine Spur eines Ringes geben, so dass der Analytiker sich hinreichend berechtigt glaubt, die verdächtige, aber nicht arsenhaltige Substanz hinzuzusetzen und den nachher auftretenden Ring als aus letzterer stammend anzusehen, während er in der That in den Reagentien enthalten war. (C. r. **81**. 286.)

# Untersuchungen über die Eiweisskörper

## Erste Abhandlung

von

P. Schützenberger.

(Schluss.)

*Versuch II.* 90 Grm. gereinigtes coagulirtes Eiweiss wurden 8 Tage lang mit 180 Grm. krystallisirtem Barythydrat auf 140—150° in dem Gussstahlcylinder erhitzt. Hierdurch erhielt man

| | | |
|---|---|---|
| kohlens. Baryt mit Spuren von oxals. und schwefels. Baryt | 20 | Grm. |
| erste Krystallisation nach der Concentration u. Abscheidung des freien Baryts durch Kohlensäure . . . . . | 27,56 | „ |
| zweite Krystallisation nach der Concentration der Mutterlaugen | 12,7 | „ |
| Gesammtmenge der aus der wässerigen Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle . . . . . | 40,26 | Grm. |

Wir bezeichnen diese krystallinische Masse mit dem Buchstaben M.

Die syrupartige Mutterlauge von den Krystallen M, welche noch durch Kohlensäure nicht fällbaren Baryt enthält, wurde stark eingedampft und dann mit absolutem Alkohol versetzt. Es schied sich wieder eine pflasterartige Masse ab, welche durch nachträgliche Behandlung mit absolutem Alkohol brüchig und zerreiblich wurde; man verwandelte sie in feines Pulver und erschöpfte sie zu wiederholten Malen mit absolutem Alkohol.

Die concentrirten alkoholischen Lösungen setzten beim Erkalten weisse krümelige Krystalle ab, welche den mit B bezeichneten des Versuches I ähnlich waren. Ich bezeichne sie mit N. Ihre Zusammensetzung findet man unter den oben gegebenen analytischen Daten. Zu gleicher Zeit scheidet sich eine kleine Menge eines Barytsalzes aus, welches mit in die alkoholische Lösung übergegangen ist und dessen Säure durch Quecksilbernitrat gefällt wird.

Der in absolutem Alkohol unlösliche Rückstand ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesslich; er besteht wesentlich aus dem Barytsalze einer Säure, welche man dadurch isoliren kann, dass man die wässerige Lösung des Salzes durch Quecksilbernitrat fällt und dabei Sorge trägt, die Flüssigkeit durch allmäliges Hinzufügen von Barytwasser möglichst neutral zu erhalten. Der so erhaltene weisse Niederschlag wurde mit siedendem Wasser gut ausgewaschen, bis die saure Reaction aufhörte, dann in warmem Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff sorgfältig zersetzt. Die Flüssigkeit wurde filtrirt, durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, mit reiner Thierkohle entfärbt und im Wasserbade oder besser im Vacuum concentrirt (sie färbt sich beim Eindampfen immer ein wenig). Nach einigen Tagen beginnt die syrupförmige Masse zu krystallisiren und gesteht schliesslich zu feinen Krystallnadeln von säuerlichem, hinterher zuckerartigem Geschmacke; diese sind sehr leicht löslich in Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol (Krystalle P).

*Untersuchung der Krystalle M.* Die Krystalle M wurden abgepresst und in wenig warmem Wasser gelöst; hier blieb ein hauptsächlich aus Tyrosin bestehender Rückstand; die Lösung lieferte beim Erkalten eine Krystallabscheidung, welche man wiederum in warmem Wasser löste. Nach einiger Zeit schieden sich aus letzterer Lösung geringe Mengen von Krystallen ab, welche ziemlich lange flache, sternförmig gruppirte Nadeln bildeten. Diese Krystalle sind wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, besitzen einen schwachen Geschmack, sind sublimirbar und geben bei der Analyse, bei 120° getrocknet, folgende Zahlen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| q. 1. Substanz | . . | 0,2105 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,4405 | Kohlenstoff | . . | 57,07 p. c. |
| Wasser | . . | 0,195 | Wasserstoff | . . | 10,28 „ |
| 2. Substanz | . . | 0,222 | Stickstoff | . . | 10,00 „ |

Diese Zahlen passen nahezu für die Formel eines höheren Homologen des Leucins, der *Amidoönanthylsäure*, $C_7H_{15}NO_2$, welche 57,93 C, 10,34 H und 9,65 N verlangt.

Die Flüssigkeit, aus welcher diese geringe Quantität von Amidoönanthylsäure abgeschieden wurde, gab nach der Concentration eine reichliche Krystallisation eines Körpers, welcher alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des Leucins besass. Denn bei der Analyse ergab sich:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| r. Substanz | . . | 0,354 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,723 | Kohlenstoff | . . | 55,7 p. c. |
| Wasser | . . | 0,320 | Wasserstoff | . . | 10,04 „ |
| s. Substanz | . . | 0,382 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,764 | Kohlenstoff | . . | 54,54 „ |
| Wasser | . . | 0,327 | Wasserstoff | . . | 9,51 „ |

Die Mutterlaugen wurden zur Trockne gedampft u. darauf mit siedendem absoluten Alkohol aufgenommen. Die conc. Lösung schied beim Abkühlen weisse Krystalle von zuckerartigem Geschmacke aus, welche bei der Analyse Zahlen gaben, die für ein Gemenge von *Butalanin* und *Amidobuttersäure* passen.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| t. 1. Substanz | . . | 0,217 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,389 | Kohlenstoff | . . | 48,88 p. c. |
| Wasser | . . | 0,175 | Wasserstoff | . . | 8,96 „ |
| 2. Substanz | . . | 0,225 | Stickstoff | . . | 13,06 „ |

Ein Gemenge oder eine Verbindung zu gleichen Aequivalenten von Butalanin und Amidobuttersäure:

$$C_5H_{11}NO_2 + C_4H_9NO_2 = C_9H_{20}N_2O_4$$

würde verlangen 49 C, 9 H und 12,7 N.

*Untersuchung der Krystalle P.* Die Krystalle der Säure P, welche aus dem Quecksilberniederschlage gewonnen wurden, gaben, zuerst im Vacuum und dann bei 110° getrocknet, folgende Zahlen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| u. Substanz | . . | 0,329 | | | |
| Kohlensäure | . | 0,518 | Kohlenstoff | . . | 42,94 p. c. |
| Wasser | . . | 0,202 | Wasserstoff | . . | 6,82 „ |
| Substanz | . . | 0,267 | Stickstoff | . . | 11,00 „ |

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $C_9H_{18}N_2O_6$ überein, welche 43,2 C, 7,2 H u. 11,5 N verlangt. Sie können nicht wohl etwas Anderes als ein Gemenge oder eine Verbindung einer sauerstoffhaltigeren Säure, $C_4H_7NO_4$, mit $C_5H_{11}NO_2$ (*Amidovaleriansäure*) sein. Denn als ich bei einem anderen Versuche 200 Grm. Albumin mit 400 Grm. Barythydrat 120 Stunden lang auf 100° erhitzte, durch Alkohol das Barytsalz fällte und darauf, wie ich sogleich beschreiben will, verfuhr, erhielt ich eine in Wasser sehr lösliche Säure, deren Analyse mit der Formel $C_4H_7NO_4$ übereinstimmte. Das fragliche Barytsalz wurde in Wasser gelöst und durch Alkohol daraus gefällt und diese Operation drei Mal wiederholt. Die wässerige Lösung wurde dann durch eine genau abgemessene Menge Schwefelsäure gefällt und das Filtrat vom schwefelsauren Baryt mit saurem Quecksilbernitrate ohne Zusatz von Baryt fractionirt gefällt. Die erste geringe Fraction, in der sich eine gefärbte Substanz befand, wurde beseitigt, die zweite Fraction mit siedendem Wasser gewaschen, in

warmem Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, das Filtrat durch Kochen vom überschüssigen Schwefelwasserstoffe befreit und nun ammoniakalisches Bleiacetat hinzugefügt, wodurch ein geringer Niederschlag entstand; dieser wurde abgeschieden. Das durch Essigsäure neutralisirte Filtrat hiervon wurde von Neuem mit Quecksilbernitrat gefällt, der Niederschlag gut mit warmem Wasser gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat gekocht und durch kohlensaures Blei neutralisirt. Hierauf concentrirte man die Lösung und präcipitirte durch Alkokol. Der Niederschlag wurde in siedendem Wasser gelöst (wobei eine kleine Menge einer pflasterartigen Substanz zurückblieb), die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt und zur Trockne gedampft. Der stark sauer schmeckende Abdampfungsrückstand gab folgende Zahlen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Substanz | . . | 0,250 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,3415 | Kohlenstoff | . . | 37,25 p. c. |
| Wasser | . . | 0,1165 | Wasserstoff | . . | 5,17 „ |
| Substanz | . . | 0,2295 | Stickstoff | . . | 10,4 „ |

Die Formel $C_4H_7NO_4$ verlangt 36,0 C, 5,2 H und 10,5 N. Lassen wir für jetzt die Natur und Zusammensetzung dieser höher oxydirten Amidosäuren, deren Studium weitere Versuche verlangt, unerörtert, so lässt sich aus den Resultaten des Versuches II schliessen, dass sich das Eiweiss, wenn es längere Zeit mit Baryt auf 150° erhitzt wird, in Tyrosin, in Amidosäuren der Reihe $C_n H_{2n+1}NO_2$ von der Amidoönanthylsäure an bis zur Amidobuttersäure, und endlich in mehrere Amidosäuren spaltet, welche einen höheren Sauerstoffgehalt besitzen als jene. Die eine derselben entspricht der Formel $C_9H_{18}N_2O_6$, die andere der Formel $C_4H_7NO_4$ oder Multiplen derselben. Eine Vergleichung der Versuche I. und II. lässt schliessen, dass die Amidosäuren der Reihe $C_n H_{2n+1}NO_2$, sowie die höher oxydirten Amidosäuren des Versuches II von den intermediären Producten des Versuches I deriviren. Denn diese letzteren lassen sich den analytischen Resultaten zufolge zusammengesetzt denken aus mehreren Molekülen eines Körpers der Reihe $C_n H_{2n+1}NO_2$ + 1 Mol. $C_4H_7NO_4$ — x $H_2O$. So hat man für das Leucein die Formel

$$C_{34}H_{68}N_6O_{12} = C_4H_7NO_4 + 5\,C_6H_{13}NO_2 - 2\,H_2O,$$

welche verlangt: 54,2 C, 9 H und 11 N. Ferner für das Glykoproteïn die Formel

$$C_{26}H_{50}N_6O_{11} = C_4H_7NO_4 + 2\,C_5H_{11}NO_2 + 3\,C_4H_9NO_2 - 3\,H_2O,$$

welche verlangt: 50 C, 8 H und 13,5 N; oder die Formel

$$C_{26}H_{52}N_6O_{12} = C_4H_7NO_4 + 2\,C_5H_{11}NO_2 + 3\,C_4H_9NO_2 - 2\,H_2O,$$

welche verlangt: 48,5 C, 8,1 H und 13,1 N; oder endlich die Formel

$$C_{21}H_{40}N_5O_9 = C_4H_7NO_4 + C_5H_{11}NO_2 + 3\,C_4H_9NO_2 - 3\,H_2O,$$

welche verlangt: 49,8 C, 7,9 H und 13,8 N.

Diese beiden Reihen von Zahlen wurden gefunden: die letzteren für das im Vacuum, die erstere für das bei 120° getrocknete Product. Die käsigen, am wenigsten löslichen Krystalle würden der Formel

$$C_{24}H_{48}N_6O_{12} = C_4H_7NO_4 + 5\,C_4H_9NO_2 - 2\,H_2O$$

entsprechen, welche verlangt 47 C, 7,8 H und 13,7 N. Die Analyse eines Barytsalzes, welches durch Alkohol aus den Mutterlaugen von den ersten Krystallisationen bei einem Versuche (120 Stunden bei 100°) gefällt und darauf durch dreimaliges Lösen und wiederholtes Fällen mit Alkohol gereinigt wurde, hat ergeben:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Substanz | . . . | 0,298 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,4295 | Kohlenstoff | . . | 39,30 p. c. |
| Wasser | . . . | 0,182 | Wasserstoff | . . | 6,78 „ |
| Substanz | . . . | 0,3315 | Stickstoff | . . | 11,8 „ |
| Substanz | . . . | 0,344 | | | |
| Asche (kohlens. Baryt) | | 0,0505 | Barium | . . | 10,2 „ |

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel $C_{48}H_{90}Ba''N_{12}O_{28}$ ableiten, welche 40,59 C, 6,34 H, 11,8 N und 9,96 Ba verlangt. Die diesem Barytsalze entsprechende Säure würde $C_{48}H_{92}N_{12}O_{28}$ sein, eine Formel, die sich durch $4\,C_4H_7NO_4 + 8\,C_4H_9NO_2 - 4\,H_2O$ ausdrücken lässt.

Ich will keineswegs hierdurch diese Säure für eine besondere Species erklären; ja es ist sogar wahrscheinlich, dass sie ein Gemenge ist; aber diese Resultate beweisen nichts desto weniger, dass alle analysirten intermediären Producte, mögen sie nun chemische Individuen oder blosse Gemenge sein, als Verbindungen oder Gemenge von den bei Versuch II. isolirten Gliedern der Amidosäurereihe, $C_n H_{2n+1}NO_2$, mit einer höher oxydirten Säure, $x(C_4H_7NO_4)$, minus den Elementen des Wassers aufgefasst werden können.

Der Rückstand C des Versuches I, welcher 44,2 C, 7,6 H und 14,8 N gegeben hat, kann als eine Verbindung von $C_{12}H_{28}N_8O_4$ mit $3\,C_4H_8NO_2$ (Glykoprotein $\alpha$) $- H_2O$ betrachtet werden, welche 44,7 C, 7,7 H und 15 N verlangt.

Die Verbindung $C_{12}H_{28}N_4O_8$ oder $C_6H_{14}N_2O_4$ würde ein Celluloseamid sein u. von ihm könnte die geringe Menge dextrinartige Substanz, welche in Versuch III. aufgefunden worden ist, herstammen.

Ich habe weiter oben gesagt, dass neben den Krystallen N (bei Versuch II) eine kleine Menge eines Barytsalzes gefunden wurde, welches von dem siedenden absoluten Alkohol mit aufgelöst worden ist. Diese Krystalle N, aus wässeriger Lösung durch saures Quecksilbernitrat ohne Zusatz von Baryt gefällt, gaben einen Quecksilberniederschlag, welcher mit warmem Wasser gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Lösung lieferte. Diese zur Syrupdicke concentrirt und mit Alkohol gefällt gab eine Substanz, deren Geschmack an Citronensäure erinnerte u. die bei 110° getrocknet folgende analytische Daten lieferte:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Substanz | . . | 0,3565 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,366 | Kohlenstoff | . . | 27,9 p. c. |
| Wasser | . . | — | | | |
| 2. Substanz | . . | 0,203 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,2075 | Kohlenstoff | . . | 27,9 p. c. |
| Wasser | . . | 0,0915 | Wasserstoff | . . | 5,00 „ |
| 3. Substanz | . . | 0,459 | Stickstoff | . . | 10,4 „ |

Diese Zahlen würden zu der Formel $x(C_6H_{12}N_2O_8.H_2O)$ führen, welche verlangt 27,9 C, 5,4 H und 10,8 N. Unter anderen Umständen habe ich aus einem durch Alkohol gefällten Barytsalze mittels fractionirter Fällung durch Quecksilbernitrat eine zerfliessliche, in Wasser sehr lösliche Säure erhalten, welche, bei 120° getrocknet, folgende Zahlen gab:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Substanz | . . | 0,340 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,4205 | Kohlenstoff | . . | 33,73 p. c. |
| Wasser | . . | 0,162 | Wasserstoff | . . | 5,29 „ |
| 2. Substanz | . . | 0,446 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,543 | Kohlenstoff | . . | 33,24 p. c. |
| Wasser | . . | 0,202 | Wasserstoff | . . | 5,03 „ |
| 3. Substanz | . . | 0,323 | Stickstoff | . . | 12,1 „ |

Diese Zahlen stimmen gut für ein Gemenge von gleichen Aequivalenten $C_4H_7NO_4$ und $C_6H_{12}N_2O_8$, welches 35 C, 5,5 H und 12 N verlangt.

Es ist wahrscheinlich, dass ein eingehenderes Studium noch näheren Aufschluss über die höher oxydirten Amidosäuren geben wird; die Resultate, welche ich in Bezug auf diesen Punkt weiter oben mitgetheilt habe, können zunächst nur die Thatsache ihres Vorkommens unter den Spaltungsproducten des Albumins durch Baryt

darthun. Uebrigens ist ihre Menge in Bezug auf die der mit dem Leucin homologen Amidosäuren nur gering.

*Versuch III.* Bei den Versuchen, wo Albumin oder Hemiproteïn mit Baryt 120 Stunden lang nur auf 100° erhitzt wurden, findet man Zersetzungsproducte, welche dem Versuche I (Leuceïn, Leuciproteïn, Glykoproteïn) und andere, welche dem Versuche II angehören, nämlich Amidosäuren der Reihe $C_nH_{2n+1}NO_2$ (Leucin etc.), Tyrosin und höher oxydirte Säuren, welche der Säure $C_9H_{13}N_3O_6$ oder den Säuren $x(C_4H_7NO_4)$ und $y(C_6H_{12}N_2O_3)$ nahestehen. Allein man begegnet hierbei auch unkrystallisirbaren Körpern von zuckerartigem oder bitterem Geschmacke, welche sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol sind und durch saures Quecksilbernitrat niedergeschlagen werden. Man isolirt diese Producte, indem man die Mutterlaugen der ersten wässerigen Krystallisationen durch Quecksilbernitrat ohne Zusatz von Baryt fällt, den Niederschlag mit warmem Wasser auswäscht, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit zur Trockne dampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol aufnimmt, die alkoholische Lösung durch Thierkohle entfärbt, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand bei 110° trocknet. Der Alkohol lässt gewöhnlich einen Theil des genannten Rückstandes ungelöst, welcher bei der Analyse nahezu dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie die aus dem Barytsalze des Versuches II extrahirte Säure.

Der lösliche Theil hat bei verschiedenen Analysen, die mit Producten von verschiedener Darstellungsart gemacht wurden, Zahlen gegeben, die nicht miteinander übereinstimmten. Ein solcher Mangel an Uebereinstimmung kann nicht überraschen, denn diese Verbindungen, welche nach ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung dem Hemiproteïdin (Umwandlungsproduct des Proteïns durch Kochen mit Schwefelsäure) nahestehen, sind Uebergangsglieder und der Rest einer unvollkommenen Spaltung des Albuminmoleküles. Mit Baryt auf 150° erhitzt, geben sie die Elemente des Harnstoffes und krystallisirbare Producte. Sie müssen deshalb nothwendig verschiedene Zersetzungsphasen repräsentiren, bevor das Endresultat der Spaltung eintritt.

Hemiproteïn, 120 Stunden lang mit Baryt auf 100° erhitzt, das Barytsalz durch Alkohol gefällt, die Krystalle abgeschieden, die alkoholische Mutterlauge nach Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure mit Quecksilbernitrat versetzt, der Quecksilberniederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit eingedampft. Die Analyse des Rückstandes ergab:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Substanz | . . | 0,3465 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,609 | Kohlenstoff | . . | 47,9 p. c |
| Wasser | . . | 0,182 | Wasserstoff | . . | 5,83 „ |

Aus der Substanz wurde durch absoluten Alkohol ein zuckerartiger amorpher Körper extrahirt, der bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Substanz | . . | 0,320 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,581 | Kohlenstoff | . . | 49,51 p. c |
| Wasser | . . . | 0,1955 | Wasserstoff | . . | 6,78 „ |
| 2. Substanz | . . | 0,313 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,560 | Kohlenstoff | . . | 48,79 p. c. |
| Wasser | . . . | 0,1955 | Wasserstoff | . . | 6,86 „ |
| 3. Substanz | . . | 0,421 | Stickstoff | . . | 13,45 „ |
| 4. Substanz | . . | 0,3975 | Stickstoff | . . | 12,8 „ |

Bei einem anderen Versuche erhielt man ein ebenfalls in Alkohol lösliches Product, welches ergab:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Substanz | . . | 0,208 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,403 | Kohlenstoff | . . | 52,8 p. c. |
| Wasser | . . | 0,128 | Wasserstoff | . . | 6,83 „ |
| 2. Substanz | . . | 0,366 | Stickstoff | . . | 14,23 „ |

Der in absolutem Alkohol unlösliche Theil des aus dem Quecksilberniederschlage abgeschiedenen Productes gab bei mehreren Analysen folgende Zahlen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Substanz | . . | 0,268 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,427 | Kohlenstoff | . . | 43,4 p. c. |
| Wasser | . . | 0,143 | Wasserstoff | . . | 5,92 „ |
| 2. Substanz | . . | 0,2315 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,3695 | Kohlenstoff | . . | 43,4 p. c. |
| Wasser | . . | 0,1240 | Wasserstoff | . . | 5,9 „ |
| 3. Substanz | . . | 0,345 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,555 | Kohlenstoff | . . | 43 91 p. c. |
| Wasser | . . | 0,1825 | Wasserstoff | . . | 5,9 „ |
| 4. Substanz | . . | 0,2965 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,440 | Kohlenstoff | . . | 44,75 p. c. |
| Wasser | . . | 0,1565 | Wasserstoff | . . | 5,83 „ |

Diese Zahlen führen zu der Formel eines höheren Homologen, der *Leguminsäure* von RITTHAUSEN.

Bei diesen Versuchen III ist das Barytsalz immer mit einer gewissen Menge eines in Alkohol unlöslichen, nicht stickstoffhaltigen Körpers gemengt, welcher durch ammoniakalisches Bleiacetat gefällt und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen Körper umgewandelt wird, der die Fehling'sche Flüssigkeit reducirt, während die ursprüngliche Substanz dies nicht thut; Salpetersäure verwandelt den Körper in Oxalsäure. Die Analyse ergab:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Substanz | . . | 0,347 | | | |
| Kohlensäure | . . | 0,546 | Kohlenstoff | . . | 42,8 p. c. |
| Wasser | . . | 0,205 | Wasserstoff | . . | 6,56 „ |

Diese Zahlen stehen der Zusammensetzung des Dextrins nahe, mit welchem der Körper übrigens viel Aehnlichkeit hat. Offenbar existirt ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten eines celluloseartigen Körpers bei den Versuchen mit Baryt und einer die Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz bei der Schwefelsäurespaltung.

*Resultate.* Aus den vorliegenden Versuchen glaube ich folgende Schlussfolgerungen ziehen zu dürfen:

Das Albumin ist ein complexes Ureïd. Es enthält die Elemente des Taurins und des Oxamids (in kleinen Mengen). Abgesehen von diesen constitutiven Theilen spaltet sich der Rest des Moleküls durch vollständige Hydratation in Tyrosin, Amidosäuren der Reihe $C_n H_{2n+1} NO_2$ (von n = 7 bis n = 4) und in eine oder zwei höher oxydirte Amidosäuren, von denen die eine in ihrer Zusammensetzung der Asparaginsäure nahekommt. Das Molekül des Albumins enthält überdies eine kleine Menge eines Celluloseamides. Diese verschiedenen Producte sind die einzigen Spaltungsproducte des Eiweiss durch Hydratation.

Die Spaltung durch Hydratation geht in verschiedenen Phasen von Statten; so lange die Harnstoffgruppe noch nicht zerstört ist, erhält man unkrystallisirbare Uebergangsproducte (Hemialbumin, Hemiproteïn, Hemiproteïdin etc). Wenn aber

die Harnstoffgruppe vollständig zersetzt ist, so gewinnen die Uebergangsproducte mehr oder weniger bestimmt die Eigenschaft zu krystallisiren, je nach dem Grade der fortgeschrittenen Spaltung (Leucein, Leukoprotein, Glykoprotein).

Versuche mit anderen Eiweisskörpern zeigen, dass dieselben sich ähnlich verhalten.

Die Formeln des Eiweisses, nach Abzug des Harnstoffes, sowie die der verschiedenen amorphen und krystallisirbaren Uebergangsproducte stimmen sehr gut mit der Annahme einer complexen Verbindung überein, welche Amidosäuren mit einer Säure $x(C_4H_7NO_4)$ minus den Elementen des Wassers enthält.

Zieht man von der für das Eiweiss angenommenen Formel, $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}$, 2 Harnstoffmoleküle, $2(CH_4N_2O)$ ab, so erhält man $C_{70}H_{106}N_{14}O_{20}$, eine Formel, welche man in folgender Weise zerlegen kann:

$$5C_4H_7NO_4 + 4C_6H_{13}NO_2 + 5C_5H_{11}NO_2 + C - 18H_2O.$$

Das einzelne Kohlenstoffatom ist dasjenige, welches sich in Form von Kohlenwasserstoff in sehr geringer Menge abscheidet. Ich gebe diese Formel nicht etwa als einen Ausdruck für die Constitution des Eiweisses, sondern nur, um die Möglichkeit zu zeigen, mittels der in der vorliegenden Untersuchung aufgefundenen Glieder eine Formel aufzustellen; dasselbe gilt für die weiter oben aufgestellten Formeln der intermediären krystallisirbaren Producte (Leucein etc.). (Bull. Soc. Chim. Par [N. S.] **23**. 242.)

---

## Kleine Mittheilungen.

**Amylnitrit als Gegengift für Chloroform**, von Bader. Vf. empfiehlt das Amylnitrit als Antidot gegen die bedrohlichen Erscheinungen der Chloroformnarkose. Einige Tropfen des Mittels werden auf ein Tuch gegossen und dieses über Mund und Nase gedeckt. Sofort stellen sich normales Athmen u. Gesichtsfarbe wieder her, auch tritt regelmässig Uebelkeit ein. Drei Krankengeschichten erläutern diese Mittheilung. (Med. C.-Bl. **13**. 719.)

**Die arsenhaltigen Eisen-Natronsäuerlinge im Sinestrathale des graubündnerischen Unterengadins**, von Aug. Husemann. Die folgenden Untersuchungen beziehen sich auf die durch Wasser- und Gasreichthum besonders hervorragenden Quellen, die Ulrichs- und Conradinsquelle. Die erstere ist die wasserreichste von allen dort entspringenden Quellen. Sie liefert jetzt, ohne kunstgerecht gefasst zu sein, 20 Lit. Wasser in der Minute. Temperatur gegen Ende Sept. 9,0° C. bei 12,2° C. Lufttemperatur. Wasser völlig klar, perlt stark im Glase u. schmeckt angenehm erfrischend. Spec. Gew. 1,0023 bei 17°. Die Conradinsquelle giebt in der Minute 15 L. Wasser. Temp. 9,1° bei 12° Lufttemperatur. Wasser geruchlos, völlig klar, perlt stark und schmeckt angenehm erfrischend. Spec. Gew. 1,0032. Die folgenden Zahlen beziehen sich auf 10000 Grm. Wasser. In der Rubrik A sind die Carbonate als einfache kohlensaure Salze, in der Rubrik B als Dicarbonate berechnet.

| | Ulrichsquelle | | Conradinsquelle | |
|---|---|---|---|---|
| | A | B | A | B |
| Chlorlithium | 0,0402 Grm. | 0,0402 Grm. | 0,0616 Grm. | 0,0616 Grm. |
| Chlornatrium | 3,6258 | 3,6258 | 6,0166 | 6,0166 |
| Bromnatrium | 9,0203 | 0,0203 | 0,0361 | 0,0361 |
| Jodnatrium | 0,0012 | 0,0012 | 0,0015 | 0,0015 |
| Borsaures Natron | 0,7851 | 0,7851 | 1,0940 | 1,0940 |
| Arsensaures Natron | 0,0171 | 0,0171 | 0,0199 | 0,0199 |
| Phosphors. Natron | — | — | 0,0051 | 0,0051 |
| Kiesels. Natron | 0,1888 | 0,1888 | 0,2458 | 0,2458 |
| Schwefels. Natron | 1,3486 | 1,3486 | 2,0592 | 2,0592 |
| Schwefels. Kali | 0,4133 | 0,4133 | 0,6573 | 0,6573 |
| Kohlens. Natron | 0,9338 | 1,3214 | 2,2190 | 3,1401 |
| „ Ammoniumoxyd | 0,0707 | 0,1031 | 0,0790 | 0,1152 |
| „ Kalk | 10,1294 | 14,5863 | 10,4564 | 15,0572 |
| „ Magnesia | 2,0498 | 3,1235 | 2,3219 | 3,5381 |

| | Ulrichsquelle | | Conradinsquelle | |
|---|---|---|---|---|
| | A | B | A | B |
| Kohlens. Eisenoxydul | 0,2244 Grm. | 0,3095 Grm. | 0,2334 Grm. | 0,3219 Grm. |
| „ Manganoxydul | 0,0036 | 0,0050 | 0,0039 | 0,0054 |
| Thonerde | 0,0020 | 0,0020 | 0,0021 | 0,0021 |
| Strontian und Baryt | Spuren | Spuren | Spuren | Spuren |
| Rubidion und Cäsion | Spuren | Spuren | Spuren | Spuren |
| Salpetersäure und organ. Materien | Spuren | Spuren | Spuren | Spuren |
| Summe der festen Bestandtheile: | 19,8589 | 25,9960 | 25,5128 | 32,3771 |
| Direct bestimmt: | 19,6000 | | 25,4500 | |
| Halbgebundene u. freie Kohlensäure | 24,8997 | | 27,0904 | |
| od. bei 0° u. 760 Mmtr. | 12630,5 C.-C. | | 13741,7 C.-C. | |
| Freie Kohlensäure | | 18,8626 Grm. | | 20,2261 Grm. |
| od. bei 0° u. 760 Mmtr. | | 9568,1 C.-C. | | 10601,3 C.-C. |

(Arch. Pharm. [3] 7. 204.)

**Ueber die Entstehung des Indigos im Thierkörper**, von M. Jaffe. Vor einigen Jahren hat Vf. nachgewiesen (C.-Bl. 1873. 36), dass das von Baeyer entdeckte Indol im Organismus in Indigblau umgewandelt wird. Damit schien für das Vorkommen einer indigobildenden Substanz, des sogen. Indicans im Harne des Menschen und vieler Thiere die Möglichkeit einer Erklärung gegeben, denn Kühne's Beobachtungen hatten gezeigt, dass bei der Einwirkuug der Pankreasdrüse auf Eiweisssubstanzen ein Product auftritt, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem Indol hat.

In neuester Zeit ist es Nencki (C.-Bl. 1875. 261) gelungen, diese Substanz aus künstlichen Verdauungsgemischen im Zustande chemischer Reinheit zu isoliren und ihre Identität mit dem Indol Baeyer's durch die Analyse und durch Schmelzpunktsbestimmungen über jeden Zweifel zu stellen. Zwar hat Kühne (C.-Bl. 1875. 261) dargethan, dass es nicht die eigentlichen Pankreasfermente sind, welche Indol aus Eiweiss bilden, dass diese Substanz, wenn sie im Verlaufe der Pankreasverdauung auftritt, vielmehr der Thätigkeit geformter Fermente, der Bacterien, ihr Dasein verdankt, dass sie ein wahres Fäulnissproduct ist; dadurch wird indess die Indolbildung im Darmkanale des lebenden Thieres, wie Kühne selbst hervorhebt (a. a. O.) keineswegs in Frage gestellt, denn es ist bekannt, dass der Darm des Menschen u. der Fleischfresser in der Regel grosse Mengen niederer Organismen enthält und dass nach Tiegels Entdeckung gerade das Pankreas ein Hauptheerd der Bacterien im lebenden Thiere ist.

Es kann nach alledem nicht mehr zweifelhaft sein, dass der Ursprung des Harnindigos auf den Eiweisszerfall im Darmkanale zurückzuführen ist. Es fragt sich aber: Ist das Indol die einzige Quelle des thierischen Indigos? Können nicht andere Bestandtheile der Nahrung, andere Producte des Stoffwechsels an der Bildung dieses Farbstoffes betheiligt sein? Denkbar wäre es immerhin und gewisse Thatsachen, wie z. B. das überaus reichliche Vorkommen des Indicans im Harne der Pflanzenfresser machen die Existenz anderweitiger Entstehungsursachen für manche Thierspecies sogar wahrscheinlich. Eine kürzlich erschienene Mittheilung von S. Wolffberg (D. Arch. f. klin. Med. 15. 403) in München macht uns nun mit einer neuen Quelle des Harnindigos bekannt und giebt uns zugleich eine sehr einfache Erklärung für den Indicanreichthum der Herbivoren. Wolffberg will gefunden haben, dass nach grossen Dosen Salicylsäure (er machte seine Beobachtungen an Fieberkranken) eine Vermehrung des Indigos im Harne auftritt, welche durch die Annahme erklärt wird, dass die Salicylsäure unter Aufnahme der Elemente des Glykokolls einen Körper der Indigogruppe zu bilden vermöge. Die Entstehung von Indigo aus Salicylsäure einmal festgestellt, ist dann die ergiebige Indigoproduction bei den Herbivoren nach W. leicht verständlich, denn die Benzoësäure, welche den Körper dieser Thiere in so grossen Mengen als Hippursäure verlässt, braucht ja nur 1 Atom O aufzunehmen, um in Salicyls. (Oxybenzoës.) überzugehen, und dass diese Oxydation im Organismus der Pflanzenfresser realisirt wird, das scheint W. nicht zweifelhaft zu sein.

(Schluss folgt.)

## Technische Notizen.

**Verbesserung in der elektrischen Beleuchtung**; nach Ladyguine. Im December 1874 hat die kaiserliche Academie in Petersburg an Ladyguine den Lomonossow-Preis verliehen für wichtige Entdeckungen in der elektrischen Beleuchtung. In seinem Berichte darüber an die Academie erinnert der Director des physikalischen Central-Observatoriums zunächst daran, dass

man, seit DAVY 1821 den galvanischen Lichtbogen entdeckte, diese glänzendste künstliche Lichtquelle vielfach praktisch verwendet habe; doch sei man sofort auch auf Schwierigkeiten gestossen. Trotz verwickelter Regulatoren für die Bewegung der verbrennenden Kohlenspitzen bleibe das elektrische Kohlenlicht einem raschen Wechsel in seiner Stärke unterworfen. Ausserdem sei es für das gewöhnliche Leben grell, eine Auflösung desselben in mehrere weniger grell leuchtende Punkte aber scheine unmöglich; endlich sei seine Erzeugung mittels galvanischer Batterien zu theuer. Allein seit man in neuester Zeit mittels durch Dampfkraft getriebener magnetisch-elektrischer Maschinen das elektrische Kohlenlicht bei gleicher Stärke zum dritten Theil des Preises von Gaslicht herzustellen gelernt habe, wurden die Anstrengungen verdoppelt, es gleichmässiger zu machen und nach Belieben in minder grell leuchtende Punkte aufzulösen. Bei einer Benutzung des elektrischen Lichtes in Geissler'schen Röhren habe sich dasselbe als zu schwach und zu veränderlich erwiesen. Besseren Erfolg hat LADYGUINE erreicht. Bekanntlich verdankt man das elektrische Kohlenlicht blos der Eigenschaft des elektrischen Stromes, die von ihm durchlaufenen Leiter zu erwärmen, und zwar umsomehr, je grösseren Widerstand sie ihm entgegensetzen. Die hohe Leuchtkraft des gewöhnlichen elektrischen Kohlenlichtes rührt von der sich zwischen den Kohlenspitzen befindenden schlecht leitenden Luftschicht her, welche sich stark erhitzt und die Verbrennung der weissglühend werdenden Kohlenspitzen veranlasst. Wegen des grossen Leitungswiderstandes dieser Luftschicht, welchen nur ein sehr kräftiger Strom überwinden kann, muss dieses Licht so grell sein. Man kann zwar auch ohne Mithülfe eines Gases einen festen Körper weissglühend machen, z. B. dünne Platindrähte. Das so erzeugte Licht ist auch schwächer und gleichmässiger und lässt sich nach Belieben verstärken und schwächen, doch ist es niemals praktisch verwendet worden, weil es zu theuer ist und weil bei grösserer Lichtstärke der (nicht durchaus gleichartige) Platindraht leicht schmilzt. Daher ist LADYGUINE auf den Gedanken gekommen, den Platindraht durch dünne Stäbchen von einer dem Graphit nahestehenden Kohle (Coaks), also durch einen guten Leiter zu ersetzen. Die Kohle besitzt bei gleicher Temperatur ein viel grösseres Ausstrahlungsvermögen als das Platin; die Wärmecapacität des letzteren übertrifft die der fraglichen gut leitenden Kohle beinahe um das Doppelte, so dass dieselbe Wärmemenge die Temperatur eines kleinen Stäbchens der Kohle beinahe auf einen doppelt so hohen Grad erhöht, als die eines Platindrahtes von demselben Rauminhalte. Ausserdem ist der elektrische Leitungswiderstand der fraglichen Kohle etwa 250 mal grösser als der des Platins; das Kohlenstäbchen kann also fünfzehnmal so dick sein als ein gleich langer Platindraht, wenn der durchgehende Strom dieselbe Wärmemenge liefern soll. Endlich ist bei der Kohle ein Schmelzen selbst bei der grössten Erhitzung nicht zu befürchten. Deshalb musste die von LADYGUINE vorgeschlagene Art der elektrischen Beleuchtung sich so erfolgreich erweisen, als sie es bereits gethan hat. Den einzigen Uebelstand dabei, nämlich dass sich die Kohle allmälig mit dem Sauerstoff der Luft verbindet und verbrennt, hat der Erfinder bereits durch Einschliessung der Kohle in ein luftdicht geschlossenes Gläschen, aus dessen Innerem der Sauerstoff in einfachster Weise entfernt wird, beseitigt. (Pol. Notizbl. **30.** 251.)

## Berichtigungen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1872. | S. 861 | 2. Col. Z. 24 v. o. | ergänze nach 609: 668. 745. |
| 1873. | „ 882 | | ergänze unter SCHEIBLER: Arabinsäure in den Zuckerrüben und über den Arabinzucker. |
| — | — | | streiche unter SCHNEIDER: Arabinsäure in den Zuckerrüben etc. |
| 1874. | „ 422 | Z. 9 v. o. | l. SKRAUP st. STRAUSS. |
| 1875. | „ 134 | „ 24 v. u. | l. gelben Strahl st. Zinkstaub. |
| — | „ 195 | „ 11 v. u. | l. Diazobenzols st. Diabenzols. |
| — | „ 515 | „ 5 v. o. | l. 597 st 507. |
| — | „ — | „ 12 v. u. | l. Melamin st. Melanin. |
| — | „ 532 | „ 18 v. u. | l. G. BOUCHARDAT st. C. BOUCHARDYT. |
| — | „ 611 | „ 18 v. o. | l. TILDEN st. TILDIN. |
| — | „ — | „ 22 v. u. | l. R. D. SILVA st. R. DE SILVA. |
| — | „ 612 | „ 16 v. u. | l. WILLM st. WILM. |

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Nov. 19

№ 42. **Chemisches** 20. October 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Untersuchungen über die Eiweisskörper, zweite Abhandlg. von P. Schützenberger. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**Coulier,** Ueber eine *neue Eigenschaft der Luft.* Bekanntlich treten in einer mit Wasserdampf gesättigten Luft, wenn man dieselbe rasch verdünnt, Nebel auf in Folge der durch die Verdünnung erzeugten Abkühlung. Vf. beschreibt zunächst einen Apparat, mittels dessen man diese Erscheinung auf bequeme Weise zur Anschauung bringen kann. Eine dreifach tubulirte Flasche von 1—2 Lit. Inhalt wird durch den einen Tubulus mittels einer Kautschukröhre mit einem starkwandigen Kautschukballon (A), durch den zweiten Tubulus unter Einschaltung eines Hahnes (B) mit einem Aspirator verbunden, und der dritte Tubulus trägt eine nach oben bürettenartig erweiterte, ebenfalls mit einem Hahne (C) verschliessbare offene Röhre. Der Ballon ist mit Luft gefüllt und enthält am Boden ungefähr 50 C.-C. destillirtes Wasser. Um den Versuch auszuführen, schliesst man beide Hähne, drückt mit der Hand die Kautschukbirne (A) zusammen und lässt diese darnach sich wieder ausdehnen. Im Moment der hierdurch eintretenden Luftverdünnung füllt sich der Ballon sofort mit feinen Nebeltröpfchen, welche man mittels einer Loupe sehr gut beobachten kann. Sie befinden sich in rascher Bewegung und sind von verschiedener Grösse. Um sie möglichst gross zu erzeugen, drückt man dann die Kautschukbirne etwa halb zusammen, wodurch sich die feineren Theilchen auflösen, während die gröberen in der Luft schweben bleiben. Beobachtet man durch den nebelerfüllten Ballon eine leuchtende Flamme, so erscheint dieselbe von farbigen Ringen umgeben. Die Farben variiren mit der Compression. Man kann die Ringe auf einen Schirm projiciren, dessen Centrum durchbrochen ist, so dass das von der Flamme ausstrahlende Lichtbündel hindurchgeht.

Bis jetzt hat man das Auftreten der Nebel immer allein durch die bei der Ausdehnung der Luft eintretende Temperaturerniedrigung erklärt. Die Beobachtungen des Vf's. haben indess gezeigt, dass hierin nicht die alleinige Ursache liegen kann. Ueberlässt man nämlich den Ballon einige Zeit lang sich selbst, so tritt die Erscheinung nicht mehr auf; dasselbe ist der Fall, wenn man den obigen Versuch mehrere Male hintereinander wiederholt, oder wenn man die Luft des Ballons mehrere Male ein- und wieder ausathmet, oder endlich wenn man das Wasser des Ballons mit der Luft tüchtig durchschüttelt. Daraus folgt, dass in der Luft eine Substanz enthalten sein muss, die die Bildung des Nebels veranlasst und die durch Berührung mit Wasser der Luft entzogen wird. Kohlensäure, Sauerstoff und verschiedene andere Gase zeigten sich ohne Einfluss auf die Erscheinung. Die Nebelbildung tritt aber in einem inactiv gewordenen Ballon sofort wieder ein, wenn man frische Luft mittels des Aspirators hindurchsaugt. Von der Idee ausgehend, dass die Ursache der Nebelbildung in einem fein vertheilten, in der atmosphärischen Luft schwebenden Körper liege, versuchte der Vf., durch die oben genannte bürettenartige Röhre, nachdem dieselbe mit Baumwolle ausgestopft war, die Luft zu filtriren. Man öffnete die beiden Hähne B und C und sog Luft in einen inactiv gewordenen Ballon und konnte in diesem Falle die Nebelbildung in keiner Weise wieder hervorrufen. Unter Annahme jener Hypothese würde sich der Vorgang in folgender Weise erklären. Wenn die gesättigte Luft völlig frei von

den fraglichen Körpertheilchen ist, so bleibt sie nach Verminderung des Druckes übersättigt, weil zur Nebelbildung die Ueberwindung einer gewissen Trägheit erforderlich ist, welche durch die relativ geringe Temperaturerniedrigung nicht erreicht wird; deshalb bleibt die Luft in diesem Falle klar. Schweben aber feine feste (oder flüssige) Körpertheilchen in der Luft, so veranlassen diese durch ihre Berührung die Verflüssigung des Dampfes und dienen gewissermaassen als Kerne für die Tropfenbildung, wodurch der Nebel sofort auftritt. Durch Schütteln mit Wasser oder öfter wiederholte Nebelbildung, sowie durch Filtriren würden jene Körpertheilchen beseitigt und die Luft in den inactiven Zustand zurückgeführt werden.

Bringt man in einen inactiv gewordenen Ballon eine ganz geringe Spur von Tabakrauch, so wenig, dass die Luft dadurch kaum getrübt erscheint, so wird letztere sofort ausserordentlich activ. Um sich zu überzeugen, ob der gewöhnliche Staub vielleicht die Ursache der Nebelbildung sei, suchte Vf. denselben durch nicht leuchtende Flammen (Alkohol- oder Gasflammen aus Bunsen'schen Brennern) zu verbrennen und aspirirte so behandelte Luft in den Ballon; die Luft blieb nicht nur activ, sondern erlangte sogar dadurch noch ein gesteigertes Vermögen der Nebelbildung. Er wiederholte diese Versuche mannigfaltig, indem er unter Trichtern verschiedene nicht russende Flammen brennen liess, doch immer mit demselben Erfolge. Als er dann die so behandelte Luft vor der Aspiration durch Baumwolle filtrirte, hörte sie wiederum auf activ zu sein. Hierbei zeigte sich, dass die durch die Flamme erhitzte Luft, nachdem sie längere Zeit (60—80 Stunden) durch Baumwolle filtrirt war, letztere immer auf eine gewisse Tiefe hin mehr oder weniger schwärzlich gefärbt hatte, obgleich man stets Flammen anwendete, welche anscheinend ganz rein brannten. Die gefärbte Schicht hatte aber nie mehr als 1 oder höchstens 2 Cmtr. Dicke, ein Zeugniss für das vortreffliche Filtrationsvermögen der Baumwolle. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass selbst Alkoholflammen od. völlig entleuchtete Gasflammen immer noch kohlenartige Substanz ausströmen. Vf. suchte durch näher beschriebene Versuche diese Substanzen quantitativ zu bestimmen und namentlich festzustellen, wie viel davon zur Nebelbildung nöthig sei. Die Rechnung ergab, dass schon eine Quantität von 0,00007 Mgrm. in dem beschriebenen Ballon starke Nebel erzeugen kann. Jedenfalls sind diese von den Flammen ausströmenden Körpertheilchen ausserordentlich fein und halten sich aus diesem Grunde fortwährend in der Atmosphäre schwebend.

Vf. hat diese Versuche mit der atmosphärischen Luft zu verschiedenen Jahres- und Tageszeiten ausgeführt und gefunden, dass die frische Luft unter allen Umständen Nebel bildende Theile enthält, jedoch in wechselnden Mengen. Man kann die relativen Mengen derselben abschätzen, wenn man, unter immer gleichen Verhältnissen arbeitend, eine Kerzenflamme durch den Nebel beobachtet und die Intensität der farbigen Ringe vergleicht. Dies gelingt am besten, wenn man eine grosse Linse mit kurzer Brennweite (z. B. eine solche aus einer Laterna magica) mittels Wachs auf die Wand des Ballons klebt und die Kerzenflamme in der Axe der Linse aufstellt. Zu manchen Zeiten verliert die Luft durch wiederholte Compressionen bald, zu anderen weniger bald ihre Nebel bildende Kraft; immer aber reichen hierzu 8—10 Compressionen aus. Vf. spricht die Ansicht aus, dass derartige Beobachtungen für meteorologische Zwecke von Wichtigkeit sein könnten.

Mascart hat unter Anwendung desselben Apparates Versuche mit anderen Flüssigkeiten als Wasser ausgeführt, z. B. mit Alkohol, Benzin etc. u. analoge Resultate erhalten. Ferner hat er gefunden, dass Luft, welche durch einen Thénard'schen Apparat stark ozonisirt war, sich sehr activ erwies und dass in diesem Falle Filtration durch Baumwolle vollständig erfolglos blieb. Dieser Versuch zeigt, dass auch gasförmige Stoffe die Luft activ machen können und dass das Auftreten von Nebeln vielleicht in den meisten Fällen durch feste (oder flüssige) schwebende Körpertheilchen, in anderen Fällen aber auch noch durch andere Ursachen hervorgerufen werden kann. (Journ. Pharm. Chim. [4] **22**. 165.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Lecoq de Boisbaudran**, Chemische und spektroskopische Eigenschaften eines neuen *Metalles*, *Gallium*, aufgefunden in einer Blende von Pierrefitte im Thale von Argelès (Pyrenäen). Hierüber giebt Vf. folgende vorläufige Mittheilung. Das Oxyd (oder vielleicht ein basisches Salz) dieses Metalles wird aus einer Lösung, welche Chlorüre und Sulphate enthält, durch metallisches Zink gefällt; der Niederschlag scheint nicht aus dem Metall selbst zu bestehen. Das Chlorür wird durch eine geringe Menge Ammoniak gefällt. Aus einer gemischten Lösung, welche viel Zink enthält, wird der neue Körper, wenn man ungenügende Mengen Ammoniak anwendet, vor dem Zink gefällt; die folgenden Fällungen enthalten nur noch wenig davon. In überschüssigem Ammoniak ist das Oxyd löslich. Die Salze werden durch Schwefelammonium niedergeschlagen und das Sulphid scheint in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich zu sein. Auch durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von essigsaurem Ammoniak und viel freier Essigsäure wird die Lösung des Körpers gefällt. Ist Zink zugleich vorhanden, so ist das neue Metall in den ersten Antheilen

des Niederschlages enthalten. In salzsaurer Lösung tritt keine Fällung ein. Das Oxyd löst sich in überschüssigem kohlens. Ammoniak zugleich mit dem Zink. Die geringe Menge Substanz, über welche Vf. bis jetzt verfügen konnte, hat es ihm unmöglich gemacht, das Metall von dem begleitenden Zink vollständig zu trennen. Wenige Tropfen Chlorzinklösung, in denen die Substanz concentrirt war, gaben unter dem Einflusse des elektrischen Funkens ein Spectrum, welches hauptsächlich aus einer schmalen violetten, leicht sichtbaren Linie bestand, die nahezu einer Wellenlänge von 417 entsprach; auch bei 404 wurde noch eine sehr schwache Linie beobachtet. — In einer späteren Mittheilung spricht sich Vf. dahin aus, dass wirklich ein neues Metall vorliegt und ertheilt ihm den obigen Namen. Das Sulphid desselben ist unlöslich in überschüssigem Schwefelammonium. Die Linie 417 wurde mit einer neuen Menge Chlorür durch den elektrischen Strom sehr glänzend erhalten; auch in der Gasflamme erhielt man dieselbe Linie, aber bedeutend schwächer. Die Salze werden in der Kälte leicht durch kohlensauren Baryt gefällt. Das Sulphid scheint nicht wie das des Zinks weiss zu sein, doch lässt sich etwas Bestimmtes hierüber nicht aussprechen. Wenn man wasserhaltiges Zinkchlorid, welches Spuren von Gallium enthält, so weit erhitzt, dass sich eine kleine Menge Zinkchlorid bildet, so bleibt alles Gallium im unlöslichen Zustande (vielleicht als Oxychlorid) zurück. (C. r. **81**. 493.)

**P. Behrend**, Ueber eine bequeme *Darstellung von Sulphurylchlorid*, $SO_2Cl_2$. Nach Williamson bilden sich bei fortgesetzter Destillation von Sulphuryloxychlorid ($SO.OH.Cl$) kleine Mengen von Sulphurylchlorid als Zersetzungsproducte (J. prakt. Chem. **73**. 73). Vf. erhitzte daher reines Sulphuryloxychlorid, welches durch Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff erhalten worden war, längere Zeit in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte, konnte jedoch kaum eine Zersetzung constatiren; wohl aber erzielte er über Erwarten günstige Resultate, als er Sulphuryloxychlorid in zugeschmolzenen Röhren 12—14 Stunden im Paraffinbade auf 170—180° erhitzte u. hierauf den Röhreninhalt aus dem Wasserbade abdestillirte. Es ging hierbei eine beträchtliche Menge einer leicht flüssigen, wasserhellen und äusserst stechend riechenden Substanz über. Diese erwies sich bei der Analyse als $SO_2Cl_2$; spec. Gew. 1,661. Die Reaction scheint demnach nach folgender Gleichung $2SO_2.OH.Cl = SO_2Cl_2 + SO_2(OH)_2$ vor sich zu gehen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1004.)

**E. Fleischer**, Ueber das *Verhalten schwer löslicher Bleisalze zu essigsaurem Ammoniak*. (Arch. Pharm. [3] **7**. 193.)

## 4. Organische Chemie.

**Ad. Lieben** und **F. Zeidler**, Ueber die Einwirkung verschiedener *Oxydationsmittel auf Amylen*. Je nach der Natur des angewandten Oxydationsmittels erhielt man Essigsäure, Aceton, Kohlensäure, Buttersäure oder Bernsteinsäure. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1020.)

**E. Urban**, Ueber die Einwirkung von *Phosphorpentoxyd auf Allylalkohol*. Hierbei entsteht kein Allylen, sondern Grubengas. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Graz 1875. 209.)

**Ad. Lieben**, Einwirkung von *Chlor auf tertiäre Alkohole*. Vf. hat **F. Leidl** veranlasst, die Einwirkung von *Chlor auf Trimethylcarbinol* zu untersuchen. Hierbei würden *Pentachlorbutylen*, $C_4H_3Cl_5$, und Wasser erhalten. — Ferner hat **G. Roth** Chlor auf Aethylidenoxychlorid wirken lassen und dabei Krystalle von der Formel $C_4H_3Cl_3O$ erhalten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1017.)

**Ad. Lieben** und **O. Völker**, Darstellung des bisher noch unbekannten *Aethylpropylcarbinols*. Durch trockne Destillation von buttersaurem u. propions. Kalk wurde zunächst Aethylpropylketon (neben Aceton, Diäthylketon und Dipropylketon) erhalten und dasselbe dann durch Natriumamalgam und Wasser in den entsprechenden Alkohol $C_3H_7—OH.OH—C_2H_5$ übergeführt. Siedep. 134,5°—135,5°. Spec. Gew. 0,8335 bei 0° u. 0,8188 bei 20°. Der Alkohol lieferte bei der Destillation mit Chromsäuremischung wieder Aethylpropylketon und Propionsäure. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1019.)

**Ad. Lieben** und **M. Herez**, Ueber die *Oxydation der Ketone*. Dimethylketon giebt bei Behandlung mit Chromsäuremischung, mit freier Chromsäure, mit Kaliumpermanganat, sowie mit Brom und Silberoxyd immer dieselben Producte, nämlich Essigsäure und Kohlensäure, mitunter noch Ameisensäure in kleiner Menge. Methylpropylketon liefert unter gleichen Umständen stets Essigsäure, Propionsäure und Kohlensäure. Das Popoff'sche Oxydationsgesetz erhält hierdurch eine breitere und festere Basis. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1021.)

**A. Michaelis**, Ueber *aromatische Phosphorverbindungen*. Nachdem früher festgestellt worden war, dass Phosphenylchlorid durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphorchlorid entsteht, lag es nahe, Diphenylphosphorchlorür und Triphenylphosphin aus Phosphenylchlorid und Quecksilberdiphenyl darzustellen. Es wurde zunächst Diphenylphosphorchlorür erhalten, dieses aber, da es sich schlecht reinigen lässt, in *Diphenylphosphinsäure*, $(C_6H_5)_2PO(OH)$, übergeführt. Die Säure bildet lange, dünne weisse Nadeln,

die sich in verdünnten Säuren sehr schwer, in Wasser nicht, in heissem Alkohol leicht lösen. Schmelzp. 172°.

In Gemeinschaft mit **Kammerer** hat Vf. weiter das *Phosphenyltetrachlorid* untersucht, welches sich voraussichtlich als allgemeines Reagens in der organischen Chemie zur Darstellung von Chloriden eignen dürfte. Durch Einwirkung von Phosphenyloxychlorid auf Phenol wurden weiter *Phosphenylsäurephenyläther*, $\Theta_6H_5.P\Theta(O\Theta_6H_5)_2$ und *Phenolphosphenylsäure*, $\Theta_6H_5.P\Theta(O\Theta_6H_5)(\Theta H)$ erhalten. Im Anschlusse hieran hat **Jacobsen** auf Veranlassung des Vfs. *Phenylphosphorozychlorid*, $\Theta PCl_2(O\Theta_6H_5)$, dargestellt und daraus die schon früher bekannte *Phenylphosphorsäure*, $\Theta P(\Theta H)_2O\Theta_6H_5$, erhalten. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Graz 1875. 96.)

**J. J. Coquillion,** Ueber die *Bildung von Anilinschwarz* durch Elektrolyse von Anilinsalzen. Bekanntlich erhält man Anilinschwarz, wenn man irgend ein Anilinsalz in Wasser löst und die Lösung mit chlorsaurem Kali und einem Metallsalze versetzt; am meisten wendet man neuerdings hierzu Schwefelkupfer oder Eisenvitriol an. Die Gegenwart eines Metallsalzes scheint man allgemein zur Entstehung des Anilinschwarz für wesentlich zu halten. Vf. zeigt nun, dass man dasselbe auch ohne Mitwirkung eines Metallsalzes, einfach unter dem Einflusse des nascirenden Sauerstoffes erzeugen kann. Wenn man eine conc. Lösung von schwefelsaurem Anilin durch den Strom zweier Bunsen'schen Elemente unter Anwendung von Platinelektroden zersetzt, so überzieht sich der positive Pol rasch mit einer blauvioletten oder grünlichen Haut. Diese Beobachtung ist schon von Letheby gemacht. Lässt man aber den Strom 20—24 Stunden hindurch wirken, so findet man nach dieser Zeit den positiven Pol mit einer schwarzen zusammenhängenden Masse überzogen, welche sich leicht ablösen lässt. Wäscht man letztere mit Aether und Alkohol, so bildet sie nach dem Trocknen eine amorphe schwarze Substanz, welche einen grünlichen Reflex zeigt und unlöslich in den meisten Lösungsmitteln ist. Ein kleines Bruchstück derselben auf einem Porcellanscherben mit einem Tropfen Schwefelsäure benetzt, nimmt eine grünliche Färbung an; fügt man ein Alkali hinzu, so tritt ein reines Sammetschwarz auf. Nascirender Wasserstoff ist ohne Einfluss auf den Farbstoff. Um sicher zu sein, dass die Entstehung dieser schwarzen Substanz von dem nascirenden Sauerstoffe und nicht etwa durch den Einfluss des Platins herrührt, wiederholte Vf. den obigen Versuch unter Anwendung von Kohlenelektroden und erhielt dieselben Resultate. — Salpetersaures Anilin gab einen ähnlichen Ueberzug auf der Platinelektrode, welcher mit Alkalien ebenfalls sammetschwarz wurde, aber nach Zusatz von Schwefelsäure sich kastanienbraun färbte und zersetzte. Mit salzsaurem Anilin erhielt man keine reinen Resultate. Auch mit essigs. und weins. Anilin stellte Vf. Versuche an, erhielt aber in beiden Fällen andere Producte. (C. r. **81.** 408.)

**F. Krafft,** Zur Bildung von *Bromsubstitutionsproducten*. Eine bekanntlich sehr ausgedehnter Anwendung fähige Darstellungsmethode von Jodsubstitutionsproducten beruht auf der Einwirkung von Jodsäure für sich allein oder in Gegenwart von freiem Jod auf Kohlenwasserstoffe und deren Derivate. Auch die Chlorsäure wirkt unter gewissen Bedingungen in ähnlicher Weise. Es schien daher von Interesse, mit Bromsäure in gleicher Richtung Versuche anzustellen. Zu diesem Zwecke hat Vf. zunächst das Verhalten derselben gegen reines Benzol untersucht und dabei *Monobrombenzol* erhalten. (Ber. Chem. Ges. **8.** 1044.)

**C. Graebe,** Ueber die *Reduction einiger aromatischen Verbindungen* durch Jodwasserstoff und Phosphor. Die leichte und glatte Ueberführung des Benzophenons in Diphenylmethan (C.-Bl. 1875. 85) machte es wahrscheinlich, dass die von dem Vf. angewandte Methode auch zur Reduction von Verbindungen sich eignen würde, welche sich vom Benzophenon herleiten. Zincke hat die von ihm aufgefundene *Benzoylbenzoësäure*, $\Theta_6H_5.C\Theta.\Theta_6H_4.C\Theta_2H$, vom Schmelzp. 194° in die entsprechende *Benzylbenzoësäure*, $\Theta_6H_5.CH_2.\Theta_6H_4.C\Theta_2H$ verwandelt, indem er sie zuerst in Benzhydrylbenzoësäure, $\Theta_6H_5.CH(OH).\Theta_6H_4.C\Theta_2H$, überführte und diese mit Jodwasserstoff reducirte. Sehr leicht und fast quantitativ erfolgt die directe Reduction der Benzoylbenzoësäure zu Benzylbenzoësäure, wenn man erstere mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 6—8 Stunden auf 160—170° erhitzt. — *Diphtalyl* giebt bei gleicher Behandlung als Hauptproduct eine zweibasische Säure von der Formel $\Theta_{15}H_{14}O_4$, welche nicht, wie man vermuthen könnte, Benzyldicarbonsäure ist, die sich in einfacher Weise vom Diphtalyl herleiten würde; denn sie giebt beim Erhitzen mit Natronkalk einen Kohlenwasserstoff, der sich mit keinem bisher bekannten identificiren lässt. — *Bittermandelöl* sowie Benzylalkohol geben Toluol und daneben geringe Mengen hochsiedender Körper — *Benzpinakon*, $(\Theta_6H_5)_2C(OH)—C(OH)(\Theta_6H_5)_2$, liefert *Tetraphenyläthan*, $(\Theta_6H_5)_2CH—CH(\Theta_6H_5)_2$ — *Phenanthren* giebt, wie Vf. schon früher gezeigt hat, Phenanthrentetrahydrür, wodurch sich der Widerspruch Barbier's (C.-Bl. 1875. 615) erledigt. (Ber. Chem. Ges. **8.** 1054.)

**F. Fuchs,** Ueber das *Nitrosonaphtol*. Vf. stellte durch Einwirkung von Nitrosonaphtolnatrium auf Benzoylchlorid den *Nitrosonaphtol-Benzoyläther*, $\Theta_{10}H_6(N\Theta)—O—C\Theta\Theta_6H_5$, und durch Einwirkung von Brom auf Nitrosonaphtol (in Chloroform) ein *Nitrosonaphtoldibromür*, $\Theta_{10}H_6Br_2(N\Theta)(\Theta H)$ dar. Ferner untersuchte er die Einwirkung aromatischer Basen auf das Nitrosonaphtol. Mit essigsaurem Anilin erhielt er einen Körper von der Zusammensetzung

$C_{22}H_{16}N_2O$ und mit essig. Paratoluidin einen anderen von der Zusammensetzung $C_{34}H_{20}N_2O$. Aehnliche Reactionen geben der Methyl- und der Aethyläther des Nitrosonaphtols. Endlich bespricht Vf. die Darstellung von Nitrosonaphtol aus β-Naphtol. (Ber. Chem. Ges. 8. 1022.)

**C. Lorenz** und **M. Blumenthal**, Ueber die Einwirkung *rauchender Salpetersäure auf Stilben*. Das bereits von Lorenz erhaltene stickstoffhaltige Product (C.-Bl. 1874, 660) haben die Vff. jetzt weiter untersucht und sind dabei der Auffindung der Constitution um etwas näher gerückt. Durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150° wurden folgende Spaltungsproducte erhalten: Benzoësäure; ein Gas, welches mit Sauerstoff rothe Dämpfe gab und daher jedenfalls aus Stickoxyd besteht; Nitrobenzol und eine in Nadeln krystallisirende stickstofffreie Substanz, die der schwierigen Reinigung wegen noch nicht analysirt werden konnte. Wasser wirkt auf das Stilbenderivat bei 170° im zugeschmolzenen Rohre ebenso ein wie Salzsäure. Aethylalkohol und andere Alkohole geben damit weingelbe Verbindungen, die sich durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden. (Ber. Chem. Ges. 8. 1050.)

**C. de la Harpe** und **W. A. van Dorp**, Ueber die Einwirkung des erhitzten *Bleioxyds auf Fluoren*. Hierdurch wurden zwei Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{13}H_7$ und $C_{13}H_5$ erhalten, über deren Moleculargrösse die Vff. noch nichts Bestimmtes angeben können. Der letztere giebt mit Pikrinsäure eine in braunrothen Nadeln krystallisirende Verbindung und mit Natriumamalgam in siedender alkoholischer Lösung einen neuen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$. (Ber. Chem. Ges. 8. 1018.)

**Em. Fischer**, Ueber *aromatische Hydrazinverbindungen*. 2. Mitth.: *Penylhydrazin* $C_6H_5.N_2H_3$; dessen Verhalten zu Säurechloriden, Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure und salpetriger Säure. (Ber. Chem. Ges. 8. 1005.)

**C. Böttinger**, Entgegnung auf Ira Remsen's Bemerkung, C.-Bl. 1875, 563. (Ber. Chem. Ges. 8. 994.)

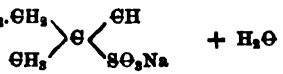
**V. Meyer**, Bemerkung über *Nitrobenzolsulphosäure* mit Bezugnahme auf die umfassenden Untersuchungen über isomere Benzolderivate, mit welchen Limpricht seit längerer Zeit beschäftigt ist. (Ber. Chem. Ges. 8. 996.)

**J. Annaheim**, Ueber *Tetraazooxysulphobenzid*. Ueber den früher (C.-Bl. 1874, 328) erwähnten zinnoberrothen Farbstoff hat Vf. weitere Untersuchungen angestellt. Er fand, dass sich derselbe bei Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf salzsaures Diamidooxysulphobenzid nicht direct bildet, sondern dass erst ein gelbes Zwischenproduct entsteht, welches nach und nach in die rothe Verbindung übergeht. Dieses Zwischenproduct wurde als Tetraazooxysulphobenzid, $(C_6H_2N_2OH)_2SO_2$, erkannt. Vf. giebt die Darstellungsweise, die Entstehung und die Structur dieser Körper an. (Ber. Chem. Ges. 8. 1059.)

**J. Wislicenus** giebt folgende kurze Mittheilungen über Arbeiten, die in seinem Laboratorium ausgeführt worden sind:

1. **F. Zeidler**, Ueber den *Allylacetessigester*. Dieser spaltet sich beim Kochen mit alkoholischem Kali in Alkohol, kohlensaures Salz und Allylaceton, und liefert beim Erhitzen mit reinem Natriumäthylat *Allylessigsäureäthylester* und mit Natriumamalgam *α-Allyl-β-Oxybuttersäure*

2. **L. Ehrlich** stellte aus dem Methylphenyläthylketon eine schön krystallisirende Natriumsulphitverbindung



dar und wies nach, dass das Keton durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure Kohlensäure und Benzoësäure gespalten wird. — Der *Benzylacetessigester* geht bei Zusatz von 1 At. Natrium in Natriumbenzylacetessigester über, und dieser setzt sich mit Benzylchlorür in *Dibenzylacetessigester* um. Letzterer ist ein zähes, nicht unverändert destillirbares Oel. — Mit Hülfe von Natriumamalgam entwickelter Wasserstoff wird von Benzylacetessigester zu *α-Benzyl-β-Oxybuttersäure* gebunden.

3. **H. Rohrbeck** wandelte *Methylacetessigester* durch Natriumamalgam in *α-Methyl-β-Oxybuttersäure* um. Diese zersetzt sich bei trockner Destillation geradeauf in Wasser und *α-Methylcrotonsäure*.

4. **E. Waldschmidt** erhielt aus Aethylacetessigester die *α-Aethyl-β-Oxybuttersäure*, welche bei der trocknen Destillation in *α-Aethylcrotonsäure* und Wasser zerfällt.

5. **R. Saur** stellte aus Natriumäthylacetessigester und Methyljodür den *Methyläthacetessigester* dar. Dieser giebt mit trocknem Natriumäthylat *Methyläthylessigsäureester*, woraus die freie Methyläthylessigsäure (die vierte isomere Valeriansäure) gewonnen wurde.

6. **M. Conrad** wandelte den *Acetessigester* durch Einleiten von trocknem Chlorgas in *Acetdichloressigester* um; dieser spaltete sich beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in Alkohol, Kohlensäure und *Dichloraceton* (Siedep. 120°). *Aethylacetessigester* nimmt bei gleicher Be-

handlung nur ein Chloratom auf und giebt *Aethylacetchloressigsäureester*, welcher mit Wasser auf 180° erhitzt, in Kohlensäure und *Methylchlorpropylketon* (Siedep. 130°) zerfällt.

7. **F. Herrmann** gewann durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf *Bernsteinsäureäthylester* den *Succinylbernsteinsäureester*.

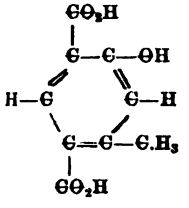
8. **F. W. Homann** hat den Nachweis geführt, dass der *Quercit* nicht ein Analoges des Mannitans, $C_6H_8O.(OH)_4$, sondern ein fünfwerthiger Alkohol, $C_6H_7(OH)_5$, ist. Essigsäureanhydrid bildet, in beliebig grossem Ueberschusse angewendet, stets nur Pentacetat, $C_6H_7(O.C_2H_3O)_5$. Dass der durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure darstellbare Nitroquercit das Pentanitrat ist, wurde durch Bestimmung der beim Kochen mit Kalilauge und Zink entwickelten Ammoniakmenge festgestellt. Beide Ester sind amorphe Harze. Der Nitratester explodirt in trocknem Zustande beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit. Vf. hat durch Erhitzen von Quercit mit einem Gemische von Essigsäureanhydrid und Eisessigsäure das ebenfalls amorphe Diacetat des Quercits, $C_6H_7(OH)_3(O.C_2H_3O)_2$ dargestellt (Ber. Chem. Ges. **8**. 1034.)

**R. Gnehm**, Ueber *Derivate des Diphenylamins*: Tetrachlordiphenylamin, Tetrachlormethyldiphenylamin, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Diphenylamin, resp. Methyldiphenylamin. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1040.)

**C. Kimich**, Einwirkung *aromatischer Monamine auf Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin*. Essigsaures Anilin und Nitrosophenol geben *Oxyazobenzol*, $C_6H_4.N_2.OH.C_6H_5$, und *Azophenin*, $C_{26}H_{19}N_5O$. — Essigsaures Paratoluidin und Nitrosophenol geben *Oxyazobenzoltoluol*, $C_6H_4.N_2.OH.C_6H_4CH_3$, und ein dem Azophenin entsprechendes Product von der Formel $C_{40}H_{37}N_5O$. — Essigsaures Anilin und Nitrosodimethylanilin geben ebenfalls Azophenin und daneben eine grosse Menge von schmierigen Producten. (Ber. Chem. Ges. 8. 1026.)

**Jul. Beckmann**, Ueber einige *Derivate des Benzophenons*. 2. Mitth.: Benzophenondisulphodichlorid und Benzophenondisulphotetrachlorid. (Ber. Chem. Ges. **8**. 992.)

**A. Oppenheim** und **S. Pfaff**, Die *Oxyuvitinsäure* und ihr Kresol. Früher (C.-Bl. 1874 547) haben die Vff. mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriummessigäther eine neue Säure, die Oxyuvitinsäure, $C_6H_2(CH_3.OH.[COOH]_3)$, entsteht. Sie haben nun gefunden, dass dieselbe Säure auch durch Einwirkung von Chloral, Trichloressigäther und Vierfach-Chlorkohlenstoff auf Natriumessigäther entsteht. Offenbar bilden sich bei diesen Reactionen zuerst complexere Moleküle, welche sich dann spalten, indem einer der Reste durch Wasserstoff ersetzt wird. Um das Verhältniss der Oxyuvitinsäure zu den bisher bekannten Oxyuvitinsäuren (die nächst höheren Homologen der Phtalsäure) kennen zu lernen, versuchten die Vff. die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff oder Chlor zu ersetzen, indess ohne den gewünschten Erfolg. Jodwasserstoff verharzte die Oxyuvitinsäure und mit Fünffach-Chlorphosphor erhitzt, erhielt man Chloride, welche beim Destilliren verkohlten, bei Zersetzung durch Kochen mit Wasser aber neben regenerirter Oxyuvitinsäure eine chlorfreie Säure gaben, die sich als das erste Anhydrid derselben, als Anhydrooxyuvitinsäure. $C_6H_2(CH_3.OH.COOH.CO)—O—(CO.COOH.OH.CH_3)C_6H_2$ erwies. Das Kresol der Oxyuvitinsäure wurde durch Destillation ihres Baryt- und Kalksalzes mit überschüssigem Kalk erhalten. Dasselbe wurde durch Behandeln mit Jodmethyl, Methylalkohol und Aetzkali in Methylkresoläther, mit Jodäthyl, Aethylalkohol und Aetzkali in Aethylkresoläther umgewandelt. Der Methyläther wurde hierauf durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in *Methyloxybenzoësäure* und diese durch Schmelzen mit Aetzkali in Oxybenzoesäure übergeführt, deren Schmelzpunkt (200°) mit dem für die Metaoxybenzoësäure von Barth angegebenen übereinstimmt. Der Aethylkresoläther lieferte durch Oxydation *Aethyloxybenzoësäure*, deren Schmelzpunkt (137°) genau mit der Angabe von Heintz übereinstimmt. — Endlich wurde das Kresol noch nach Kolbe's Methode durch Sättigung mit Kali und Ueberleiten von Kohlensäure über die getrocknete Masse bei 200° in *Kresotinsäure* verwandelt, deren Schmelzpunkt (177°) dem nicht ganz genau bestimmten Schmelzpunkte der von Engelhardt und Latschinoff aus Metakresol dargestellten Säure (168—173°) nahe kommt. Zieht man nun noch in Betracht, dass der Siedepunkt des Kresols sehr constant bei 201° liegt, während Engelhardt und Latschinoff den des Metakresols höher, als den der beiden Isomeren bei 195—200° angeben, dass ferner bei —20° das obige Kresol nicht fest wird, eine Eigenschaft, die ebenfalls die Metaverbindung zu charakterisiren scheint, so liegt eine so beträchtliche Anzahl nicht zu bezweifelnder Gründe vor, dass ihr Zusammentreffen die Identität dieses Kresols und des Metakresols mit einer Sicherheit feststellen, wie sie mit den heute zu Gebote stehenden Mitteln nur erreichbar ist. Es folgt hieraus, dass aus der Oxyuvitinsäure durch Kohlensäureabspaltung nur ein einziges Kresol, das *Metakresol*, entsteht, und dass diese Zersetzung deshalb geeignet ist, Licht auf die Constitution der Oxyuvitinsäure zu werfen. Die von den Vff. früher aus der Bildung derselben abgeleitet und damals als hypothetisch bezeichnete Formel



gewinnt durch die vorliegende Untersuchung eine Stütze, insofern in dieser Formel die Gruppen $OH$ und $CH_3$ in der That die Stellung 1:3 einnehmen. Die beiden Carboxylgruppen müssen danach mit den Kohlenstoffatomen 4 und 6 in Verbindung stehen. Da aber die Bildung der Uvitinsäure Böttinger (Ann. Chem. **172**. 262) mit Recht darauf geführt hat, in ihr der Methylgruppe und den Carboxylgruppen die wahrscheinliche Stellung 1.3.5 zuzuschreiben, so folgt, dass die Oxyuvitinsäure die Oxysäure nicht der Uvitinsäure, sondern einer mit ihr isomeren Säure ist. Ueber weitere Derivate der Oxyuvitinsäure und über Einwirkung anderer Polychloride auf Natriumessigäther behalten sich die Vff. Mittheilungen vor. (Ber. Chem. Ges. **8**. 884; C. r. **81**. 149.)

**H. Schiff**, Zur Kenntniss der *Rufigallussäure*. Vf. spricht sich gegen die von Klobukowski und Nölting (C.-Bl. 1875. 588) aufgestellte Formel und für die seinige aus. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1051.)

**R. Böttger**, Ueber ein *neues Lösungsmittel für Trinitrocellulose*. Gut bereitete Schiesswolle wird bekanntlich weder von Aethyläther noch von wasserfreiem Alkohol, noch auch von einem Gemische beider im Mindesten angegriffen, resp. aufgelöst, sondern als einziges Lösungsmittel derselben kannte man bisher nur den Essigäther. Jetzt hat Vf. gefunden, dass auch eine etwas conc. Lösung von Natriumsulphhydrat in der Siedehitze die Trinitrocellulose mit grosser Leichtigkeit vollständig auflöst, resp. zerlegt, während bei gleicher Behandlung in derselben Zeit gewöhnliche Cellulose (reine Baumwolle) davon nicht im Mindesten afficirt wird. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Graz 1875. 54.)

**Ad. Lieben** und **Reichardt**, Ueber die Wirkung verschiedener *Oxydationsmittel auf lösliche Stärke*. Diese wurde aus gewöhnlicher Stärke mittels Salpetersäure dargestellt. Mit übermangansaurem Kali sowie mit Chromsäure erhielt man braune, nicht näher bestimmbare Producte. Durch Erwärmen mit Brom und darauf folgende Behandlung mit Silberoxyd wurde *Dextronsäure* erhalten, Salpetersäure gab Kohlensäure und Oxalsäure, rauchende Salpetersäure *Mononitrostärke*, $C_6H_9(NO_2)O_5$. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1020.)

**Rud. Benedikt**, Ueber *Phloreïn*. *Hämateïn* und *Brasileïn*. Vf. hat seine Versuche über die Darstellung des Phloreïns wiederholt und giebt jetzt einige Ergänzungen und Berichtigungen seines früheren Berichtes (C.-Bl. 1874. 325). 4 Grm. wasserfreies Phloroglucin wurden in 300 C.-C. wasserfreiem Aether gelöst, die Lösung in eine wohl verschliessbare Flasche gebracht und mit 100 Tropfen einer gesättigten Lösung von salpetriger Säure in Salpetersäure von 1,25 p. c. gemischt. Es scheidet sich eine geringe Menge Harz ab, im Uebrigen bleibt die Flüssigkeit klar. Man giesst sie ab und destillirt im Wasserbade bei etwa 80° den Aether ab. Es bleibt ein halbflüssiger, prächtig violetter Rückstand, aus dem der Farbstoff durch Wasserzusatz in Form rothbrauner, sehr leichter Flocken fällbar ist. Man wäscht mit kochendem Wasser durch Decantiren, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und trocknet im Vacuum. Um die Substanz völlig zu reinigen, wurde sie durch Zink und Schwefelsäure zu einer farblosen, in Aether löslichen Hydroverbindung reducirt, das Reductionsproduct, welches sich durch den Sauerstoff der Luft sehr rasch wieder oxydirt, in Ammoniak gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Das so gewonnene reine Phloreïn ist ein dunkelgrünes, schön metallglänzendes Pulver. Es zersetzt sich erst bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen oder theilweise zu sublimiren, und verbrennt mit leuchtender Flamme unter Zurücklassung von viel sehr schwer verbrennlicher Kohle. Es ist selbst in siedendem Wasser nahezu unlöslich, löst sich hingegen in Alkohol, Aether und Essigsäure mit tiefbrauner, in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit intensiver prächtiger Purpurfarbe auf. Erwärmt man seine Lösung in Salpetersäure, so tritt eine lebhafte Reaction ein, deren Endproduct hauptsächlich Oxalsäure ist. Versetzt man aufgeschlämmtes Phlorein mit Chlorwasser, so löst es sich schnell unter Entfärbung auf. Die weingelbe Flüssigkeit giebt an Aether einen firnissartig eintrocknenden Körper ab, der an der Luft schön roth wird. Dieses Zersetzungsproduct entzog sich der Reindarstellung. Das Phlorein ist nicht, wie früher gesagt wurde, stickstofffrei; aus seiner Analyse berechnet sich die empirische Formel $C_{18}H_{11}NO_7$ und seine Entstehung entspricht der Gleichung

$$3(C_6H_6O_3) + HNO_3 = C_{18}H_{11}NO_7 + 4H_2O.$$

Bei der grossen Aehnlichkeit des Phloreins mit dem Hämateïn und Brasilein hat Vf. die letzteren Verbindungen von Neuem analysirt und gefunden, dass beide stickstoffhaltig sind. Die Formel des Hämateins ist $3(C_{16}H_{13}O_8)N$, die des Brasileins $3(C_{32}H_{17}O_7)N$. Sie unterscheiden sich bei aller sonstigen Uebereinstimmung von dem Phlorein dadurch, dass sie mit nascirendem Wasserstoff behandelt in die Substanzen, aus denen sie entstanden sind, zurückverwandelt werden, während das Phloreïn ein Hydroproduct bildet. Alle drei Farbstoffe können aus ihren Muttersubstanzen durch die Einwirkung der salpetrigen Säure hervorgehen; Hämatein und Brasilein entstehen indess auch schon, wenn nur Sauerstoff in Gegenwart von Ammoniak mit ihnen zusammenkommt, offenbar dadurch, dass, wie Liebermann ganz richtig annimmt, aus der Umsetzung von Ammoniak und Sauerstoff salpetrige Säure

hervorgeht: $NH_3 + 3O = H_2O + NO_2H$ Das Phloroglucin wird unter diesen Umständen, wie man durch Hlasiwetz weiss, zuerst in Phloramin $C_6H_2(NH_2)(OH)_3$ und weiterhin bei Gegenwart von Sauerstoff in ein braunes amorphes Product verwandelt, auf welches sich nach Hlasiwetz die Formel $C_{18}H_{15}NO_7$ berechnen lässt, die offenbar mit der des Phloreins, $C_{18}H_{11}NO_7$, in naher Beziehung steht. Auch bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phloroglucin werden unter Umständen tiefbraune Producte erhalten, die sich in Ammoniak nicht mit der Purpurfarbe des Phloreins, sondern mit der braunen humöser Substanzen lösen, und es bedarf eines sehr genauen Einhaltens der eingangs angegebenen Verhältnisse, um Phlorein zu erhalten. Man kennt schon lange aus einer Untersuchung von Stas die Existenz eines ähnlichen Farbstoffes, des *Phloridzeïns* aus dem Phloridzin. Stas hielt ihn noch für ein Glykosid wie das Phloridzin selbst, nach Hlasiwetz scheint bei seiner Bildung wenigstens ein Theil des Zuckers auszutreten, und der neue Körper wäre dann möglicherweise ein Derivat des Phloretins, was übrigens durch eine neuerliche Untersuchung festgestellt werden müsste. Wie dem auch sei, sicher scheint nur, dass auch dieser Farbstoff durch die Gegenwart des Phloroglucinrestes in der Muttersubstanz zu Stande kommt. (Ann. Chem. **178**. 92.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**A. Leclerc**, Ueber die *Keimung der Gerste*. (C. r. **81**. 403.)

**Ed. Hirschsohn**, Vergleichende Untersuchungen der wichtigeren im Handel vorkommenden Sorten des *Galbanum- und Ammoniakgummi's*. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **14**. 321. 353. 385.)

**Siegfried**, Ueber *Hopfen-Surrogate*. Auf Grund einer schon früher bekannten und neuerdings durch Dragendorff bestätigten Thatsache, dass das Hopfenbitter aus seinen Lösungen durch basisch essigsauren Bleiacetat zum grössten Theile ausgefällt wird, und dass demnach ein Bier, welches nach Behandlung mit diesem Körper noch deutlich bitter schmeckt, Bitterstoffe enthalten muss, die nicht vom Hopfen herstammen, hat Vf. 9 Biersorten aus Bonn untersucht. 8 derselben erwiesen sich als unverdächtig, die neunte jedoch liess von 1 Liter des Getränkes ca. 0,2 einer amorphen Substanz von brauner Farbe und intensiv bitterem Geschmack auf dem Uhrglase zurück. Er spricht sich bei dieser Gelegenheit im Allgemeinen über die Bieruntersuchungsmethoden aus. (N. Rep. Pharm. **24**. 412.)

**M. Nencki**, Ueber den *Stickstoff- und Eiweissgehalt der Frauen- und Kuhmilch*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1046.)

**E. Salkowski**, Ueber die *antiseptische Wirkung der Salicyl- und Benzoësäure*. Gehacktes Fleisch wurde mit der zu prüfenden Lösung übergossen und zuerst bei einer Temperatur von 25—30° C., später bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; in einzelnen Fällen wurde noch $^1/_2$—1 C.-C. einer intensiv fauligen Ascitesflüssigkeit zugesetzt. Das Gemisch wurde auf Durchsichtigkeit, Reaction, Fäulnissgeruch, Anwesenheit von Schimmel und Bakterien geprüft; die Salicylsäure schiebt selbst in ca. 1proc. wässriger Lösung die Fäulniss um ca. 8 Tage auf; in conc. Lösung um 4—5 Wochen. Nach dieser Zeit jedoch tritt alkalische Reaction ein, welche, wie schon Kolbe hervorhebt, die antiseptische Wirkung aufhebt, der Fäulnissgeruch wird intensiv, die Flüssigkeit überzieht sich mit einer starken Schimmeldecke und wird trüb wegen ihres enormen Reichthums an Bakterien. Merkwürdigerweise blieb in den Mischungen, die mit einigen Tropfen $2^1/_2$ Jahr alter, gefaulter Ascitesflüssigkeit versetzt wurden, die Fäulniss aus, auch wenn sie mit Salicylsäure nicht gesättigt waren. Die mikroskopische Untersuchung der Ascitesflüssigkeit ergab das Fehlen der Bakterien. Offenbar waren dieselben abgestorben, und es liegt nahe, anzunehmen, dass diese Flüssigkeit ungünstig auf die Entwicklung der Bakterien wirkt und dadurch die Fäulniss hindert. Desodorirend wirkt die Salicylsäure nicht. — Viel stärker antiseptisch wirkt die Benzoësäure. In conc. wässriger Lösung derselben fand Vf. Fleisch noch nach 3 Monaten gänzlich ungefault. Für die innerliche Anwendung sind beide Säuren ungeeignet, da sie im Blut neutralisirt werden. Hier verdienen die Carbolsäure und deren Substitutionsproducte den Vorzug. (Med. C.-Bl. **13**. 669.)

## 7. Analytische Chemie.

**J. Alleyne**, *Bestimmung des Phosphors im Eisen* durch Spectralanalyse. Wenn man zwischen zwei Eisenelektroden in atmosphärischer Luft einen Funkenstrom erzeugt und denselben spectroskopisch untersucht, so beobachtet man Linien, welche dem Phosphor angehören, sobald das Eisen nur eine Spur dieser Substanz enthält. Mittels eines geeigneten Apparates kann man diese Linien auf demselben Gesichtsfelde mit einem Phosphorspectrum zur Coincidenz bringen, welches man mittels zweier anderer Elektroden erzeugt. Verdrängt man jetzt die Luft aus dem Apparate, in welchem sich die Eisenelektroden befinden, durch Wasserstoff, so verschwinden die Phosphorlinien aus dem Eisenspectrum; sie treten aber wieder auf, sobald man Sauerstoff in den Apparat treten lässt, und die Menge des Sauer-

stoffes, welche nöthig ist, um die Linien eben wieder sichtbar zu machen, steht im umgekehrten Verhältnisse zum Phosphorgehalte des Eisens. Das Gesetz dieser Proportionalität hat Vf. experimentell bestimmt und Tafeln entworfen, mit Hülfe deren man aus dem verbrauchten Sauerstoffe ohne Weiteres den Phosphorgehalt ersieht. In der Originalabhandlung, der wir diese kurze Notiz entnehmen, folgt hierauf eine Beschreibung des Apparates und der Beobachtungsmethode. (L'Instit. 1875. 253.)

**F. Sestini,** Ueber die *Löslichkeit des phosphorsauren Eisenoxydes.* Dieses Salz giebt selbst nach 28tägigem Auswaschen mit kaltem Wasser an letzteres noch Phosphorsäure ab. 1 Grm. des so gewaschenen Phosphates mit täglich erneuten Wasserportionen gekocht, war erst nach 10 Tagen in ein basisches Phosphat verwandelt, welches an Wasser keine Säure mehr abgab. 1 Grm. des kalt gewaschenen Phosphates mit 110 Grm. verdünnter (9 p. c.) Essigsäure 44 Stunden lang geschüttelt, liess 0,007 Eisenphosphat in Lösung übergehen. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als man der Essigsäure noch 5 Grm. Salmiak zugesetzt hatte. (Ber. Chem. Ges. **8.** 905.)

**G. Brigel,** Chemische Untersuchung von *Brunnen-, Fluss- und Quellwässern.* Vf. hat 1 Soole-, 1 Fluss-, 2 Speisewässer für Locomotivkessel, 5 Quell- und 7 Brunnenwässer untersucht. (N. Rep. Pharm. **24.** 385.)

**M. Burstyn,** Zur *Bestimmung des Säuregehaltes in fetten Oelen.* Ausser der von dem Vf. früher angegebenen maassanalytischen Methode (C.-Bl. 1873. 27) beschreibt er jetzt eine aräometrische Probe: Ein mit Glasstöpsel verschliessbarer Cylinder wird mit 100 C.-C. des zu untersuchenden Oeles und 100 C.-C. 88–90 proc. Alkohol gefüllt, verschlossen u. tüchtig geschüttelt. Nach 2–3 Stdn. Ruhe scheidet sich der Alkohol über dem Oele klar ab, der nun die freien Säuren und eine geringe Menge des Oeles gelöst enthält. Neben diesen Cylinder stellt man dann einen möglichst gleichen, welcher mit demselben Alkohol gefüllt ist, von dem oben zur Waschung des Oeles genommen wurde. Ist der Alkohol über dem Oele geklärt, so senkt man das Aräometer zunächst in den reinen Alkohol und hierauf nach gehöriger Abtrocknung in den Waschalkohol, wie er über dem Oele schwimmt. Je grösser der Unterschied in den spec. Gewichten gefunden wird, desto grösser ist der Säuregehalt des untersuchten Oeles. Natürlich müssen Aräometer und Cylinder so gewählt werden, dass ersteres im Waschalkohol schwimmen kann, ohne in das Oel zu dringen oder dasselbe zu berühren. Dadurch, dass gleichzeitig Ablesungen im reinen Alkohol und im Waschalkohol vorgenommen werden, entfallen auch alle Correcturen, welche in Folge von Temperaturänderungen und dergl. nothwendig wären. Das Aräometer muss sehr empfindlich sein und Differenzen in den spec. Gewichten, welche 2 Einheiten der vierten Decimalstelle entsprechen, noch genau angeben. Die Scale desselben braucht nur die spec. Gew. von 0,825 bis 0,850 zu umfassen. Um die Ablesungen so einfach als möglich zu machen, könnte man die Theilung nach Graden vornehmen und den Grad entsprechend der mittleren Differenz der spec. Gewichte für einen Säuregrad gestalten. Dadurch würde aber nur wieder eine neue Scale auf Kosten des allgemeinen Verständnisses geschaffen sein, und es erscheint geeigneter, die Theilung an der Spindel wohl wie gewöhnlich nach spec. Gewichten fortschreiten zu lassen, aber doch nur die 2. und 3. Decimalstelle an der Scale mit Ziffern zu notiren (die 4. Decimale an der Theilung ablesbar), damit nicht vierstellige Decimalen abgelesen werden müssen, was dem gewöhnlichen Praktiker doch immerhin einige Schwierigkeiten bereitet, namentlich dann, wenn die einzelnen Stellen — wie es an der zarten Spindel immer der Fall sein muss — von einander getrennt notirt sind.

Es wird kaum möglich werden, durch künstliche Zusätze zum Oele die Angaben des Aräometers bezüglich des Säuregehaltes in günstigem Sinne zu beirren, da die fragliche Substanz leichter als Alkohol und in diesem sowohl als im Oele löslich sein müsste, ohne sich durch Geruch etc. im Voraus zu verrathen.

Die folgende Tabelle enthält eine Reihe von Aräometerablesungen, wie sie bei Behandlung verschiedener Oele gemacht wurden. Sie zeigt, dass das spec. Gew. des Waschalkohols in dem Maasse gegen das des reinen Alkohols steigt, als das behandelte Oel mehr Säuregehalt aufweist.

| Nummer des Oeles | I | II | III | IV | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Durch Titrirung gefundener Säuregrad | 0,8 | 2,2 | 2,8 | 4,6 | 7,8 | 8,8 |
| Aräometer-Ablesungen in: dem reinen Alkohol | dem betreffenden Waschalkohol: | | | | | |
| 0,8300 | 0,8324 | 0,8328 | 0,8330 | 0,8336 | 0,8345 | 0,8347 |
| 0,8320 | — | 0,8348 | 0,8350 | — | — | — |
| 0,8324 | — | 0,8352 | 0,8354 | — | — | — |
| 0,8328 | 0,8352 | 0,8356 | 0,8359 | 0,8366 | — | — |
| 0,8330 | 0,8354 | — | — | 0,8368 | 0,8374 | 0,8376 |
| 0,8336 | 0,8361 | — | — | 0,8374 | 0,8380 | 0,8382 |
| 0,8352 | 0,8377 | 0,8380 | 0,8382 | 0,8390 | 0,8398 | 0,8400 |
| 0,8356 | — | 0,8384 | 0,8387 | — | — | — |
| 0,8360 | — | 0,8388 | 0,8391 | — | — | — |
| 0,8416 | 0,8431 | — | — | 0,8444 | 0,8451 | 0,8453 |

Mit der Ermittelung einer ausführlichen Tabelle, welche nach beiden Argumenten (dem spec. Gewichte des reinen und des Waschalkohols), in möglichst kleinen Differenzen fortschreitend, sich von 0,5 bis 12 Säuregraden erstrecken und für 88 bis 90 proc. Alkohol bei den gewöhnlich herrschenden mittleren Temperaturen Gültigkeit haben wird, ist Vf. eben beschäftigt. (Pol. J. **217**. 314.)

**Orsat's** Apparat zur *Untersuchung der Rauchgase*. (Pol. C.-Bl. **29**. 1087.)

**Ferd. Tiemann** und **Wilh. Haarmann**, Methode zur *quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille*. Da das Vanillin ein Aldehyd ist, so ist es gelungen, dasselbe durch die für alle einfachen Aldehyde am meisten charakteristischen Reagentien, die Alkalihydrosulphite zu bestimmen. Den Gang einer hierauf bezüglichen Untersuchungsmethode beschreiben die Vff. ausführlich und theilen die Analysen verschiedener Vanillesorten mit. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1115.)

## Untersuchungen über die Eiweisskörper

Zweite Abhandlung

von

P. Schützenberger.

In meiner vor Kurzem veröffentlichten ersten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass sich das Eiweiss durch Baryt unter Wasseraufnahme in verschiedene nähere Bestandtheile spaltet. Man erhält auf diesem Wege ausser Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure und schwefliger Säure: 1. krystallisirbare Producte, welche der Reihe des Leucins oder der Amidos., $C_n H_{2n+1} NO_2$ (n = 7 bis 4), und des Tyrosins angehören; 2. Amidosäuren von der Reihe der Asparaginsäure, $C_n H_{2n-1} NO_4$; 3. eine beträchtliche Menge von krystallisirbaren Producten, welche zuckerartig schmecken und die ich mit den Namen Leucein, Glykoprotein ($\alpha$ u. $\beta$) benannt habe; dieselben unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung von derjenigen der Amidosäure, welche ebenso viel Kohlenstoff und Stickstoff enthält als sie, dadurch, dass sie constant ein Atom Wasserstoff weniger enthalten als diese.

Diese Glieder nebst einer kleinen Menge mehrerer, dem Dextrin nahe stehender stickstofffreier Producte bilden die ganze Menge der bei der Spaltung des Eiweisses durch Baryt gewonnenen festen Producte. Aus einem genaueren und eingehenderen Studium derselben wird man die Constitution des Albumins ableiten können.

In meiner ersten Abhandlung finden sich aber noch zwei dunkle Punkte, welche zu weiteren Untersuchungen veranlassen.

1. Auf verschiedenem Wege waren Amidosäuren isolirt worden, welche sauerstoffreicher sind als die der Reihe $C_n H_{2n+1} NO_2$ angehörigen; ich habe diese Resultate nur mitgetheilt, um von der Existenz dieser Körper Nachricht zu geben, und dabei besonders hervorgehoben, dass mir dieselben noch nicht alle Garantien einer genügenden Reinheit zu bieten scheinen und dass ich demnächst das Studium dieser Verbindungen von Neuem aufnehmen werde. Uebrigens sind Körper ähnlicher Art unter den Zersetzungsproducten des Eiweisses durch Säuren schon von anderen Forschern angegeben.

2. Es wird ferner unerlässlich sein, die Constitution der Amidosäuren festzustellen, welche dem Leucin und dessen Homologen entsprechen, aber wasserstoffärmer sind als diese. Dieses Wasserstoffdeficit kann auf zwei verschiedene Weisen erklärt werden: entweder es bilden sich durch Spaltung des Albumins Amidoverbindungen, welche wasserstoffärmer sind als die Glieder der Reihe $C_n H_{2n+1} NO_2$, einer Parallelreihe, $C_n H_{2n-1} NO_2$, angehören und die Amidoderivate der Akrylsäurereihe darstellen; oder das Leuceïn und die Glykoproteïne sind Verbindungen des Leucins und seiner Homologen mit sauerstoffreicheren Amidosäuren der Reihe $C_n H_{2n-1} NO_4$. Da die Existenz dieser letzteren unter den Producten der Proteïnkörper schon durch die Untersuchungen von Ritthausen, Hlasiwetz, sowie durch meine eigenen dargethan worden ist, so war ich Anfangs mehr zur Annahme der letzteren Hypothese geneigt, obgleich dieselbe für das Leuceïn und die Glykoproteïne zu ziemlich complicirten Formeln führt, welche ich nur unter allem Vorbehalte gegeben habe. Die neueren Untersuchungen, die ich seit jener Zeit ausgeführt habe, gestatten mir jetzt diese dunklen Punkte aufzuklären, sowie früher bereits alles sicher Gewonnenes von Neuem zu bestätigen. Ich gebe in dem Folgenden nur die Hauptresultate dieser letzten Untersuchungen und behalte mir vor, meine Versuche in einer ausführlichen Abhandlung eingehend zu beschreiben.

I. Was die Entwickelung des Ammoniaks u. die Abscheidung des kohlensauren Baryts betrifft, so habe ich dem, was früher darüber gesagt worden ist, nichts hinzuzufügen als die Bemerkung, dass bei einigen Eiweisssorten der Niederschlag nicht, wie meist der Fall war, hauptsächlich aus kohlensaurem Baryt mit geringen Mengen oxals. Baryt bestand, sondern nahezu gleiche Mengen beider Salze enthielt. In diesem Falle ist denn auch das Verhältniss des Ammoniaks zur Kohlensäure grösser als gewöhnlich, während das Verhältniss zwischen dem Ammoniak und dem (sei es als Carbonat, sei es als Oxalat) niedergeschlagenen Baryt das gleiche geblieben ist, wie bei den übrigen Versuchen. Die einzige rationelle Erklärung dieser Thatsache scheint mir die zu sein, dass in gewissen Albuminen die Oxamidgruppe $C_2O_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$ theilweise die Harnstoffgruppe $CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$ ersetzen kann.

II. Ausser den Amidosäuren der Reihe $C_n H_{2n+1} NO_2$, die ich bereits in der ersten Abhandlung angegeben habe ($n = 7$ bis 4), habe ich auch noch nachweisbare Mengen von *Alanin* ($n = 3$) gefunden, welche mir früher entgangen waren.

III. Auch die Frage der höher oxydirten Amidosäuren hat sich bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen mehr geklärt. Als bestimmte chemische Species habe ich nur Asparaginsäure (wie bereits erwähnt) und ausserdem eine Säure nachweisen können, welche durch ihre Zusammensetzung u. durch die ihres Silbersalzes *Glutaminsäure*, $C_5H_9NO_4$, zu sein scheint. Sie unterscheidet sich von derselben indess durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser, durch ihren höheren Schmelzpunkt (150°) und durch weit geringeren Glanz, sowie durch weniger reine Formen ihrer Krystalle. Das Silbersalz, durch Sättigen mit kohlensaurem Silber erhalten, ent-

spricht der Formel $C_5H_8AgNO_4$. Dasjenige aber, welches durch Sättigen mit Silberoxyd erhalten wurde, hat die Formel $C_5H_7Ag_2NO_4$. Ob diese Säure ein Isomeres der Glutaminsäure ist oder jene Abweichungen durch eine geringe Verunreinigung bedingt sind, werden weitere Versuche festzustellen haben. Ausser diesen beiden Säuren habe ich drittens noch eine in schönen grossen, glänzenden, wasserfreien, bei 180° schmelzenden Prismen krystallisirende Säure isolirt, deren Zusammensetzung und Sättigungscapacität zu der Formel $C_5H_7NO_3$ führen. Ich schlage für dieselbe den Namen *Glutiminsäure* vor; sie ist einbasisch und steht zur Glutaminsäure in derselben Relation wie das Leucimid zu dem Leucin. Man findet dieselbe übrigens nur in Mengen von 1,5 bis 2 Grm. für 1 Kgrm. in Arbeit genommenen trocknen Eiweisses.

Die Gesammtmenge dieser drei Säuren ist verhältnissmässig sehr gering u. entspricht höchstens 1 bis 1,5 Atom Barium für 1 Mol. (1612) Eiweiss. Es folgt daraus, dass sie in dem Proteïnmolekül in quantitativer Hinsicht eine zu unbedeutende Rolle spielen, um das beträchtliche Wasserstoffdeficit zu erklären, welches man erhält, wenn man dieses Molekül als eine Verbindung von Harnstoff und Amidosäuren, $C_n H_{2n+1}NO_2$, auffassen will. Die Ursache dieses Deficits muss also anderswo gesucht werden.

IV. Das Deficit erklärt sich sehr natürlich und einfach, wenn man annimmt, dass neben den gesättigten Amidosäuren der Leucinreihe noch andere Amidosäuren existiren, welche einer parallelen Reihe angehören, die zwei Wasserstoffatome weniger enthält und der Akrylsäurereihe entspricht. Diese Ansicht wird durch folgende Versuche gestützt:

1. Wenn man das Glykoproteïn in absoluten Alkohol löst und der Lösung vorsichtig Schwefelsäure zusetzt, so schlagen sich weisse Flocken nieder, welche sich zu einer gelblichen, an den Wänden des Gefässes haftenden Masse vereinigen. Dieser Niederschlag entspricht einer Schwefelsäureverbindung eines oder mehrerer Homologen des Leucins. Hat man eine genügende Menge Schwefelsäure hinzugefügt, so bleibt in der Lösung ein in Wasser und Alkohol sehr leicht löslicher zerfliesslicher Körper von bitterem Geschmacke, welcher von den letzten Spuren anhaftender Schwefelsäure vollkommen befreit und getrocknet bei der Analyse Zahlen gab, die zu der Formel einer Verbindung $C_4H_7NO_2$ oder eines Gemenges $C_4H_7NO_2$ mit $C_5H_9NO_2$ führten. Dies sind diejenigen Körper, welche man als mit $C_4H_{11}NO_2$ od. $C_5H_{11}NO_2$ verbunden annehmen kann und welche den Wasserstoffgehalt auf eine so constante Weise vermindern u. zu Gemengen von der Formel $C_n H_{2n-1}NO_2$ führen. Auch habe ich von Neuem ein krystallisirbares Product von der Formel $C_6H_{11}NO_2$ isoliren können. Es folgt hieraus mit Bestimmtheit, dass neben dem Leucin und seinen Homologen immer Producte sich finden, welche 2 At. Wasserstoff weniger enthalten. Diese Körper absorbiren Brom in der Kälte mit grosser Energie, und man kann das Absorptionsvermögen unter Anwendung von Indigolösung genau feststellen, indem man mit dem Zusatze von Bromwasser aufhört, sobald der Indigo sich entfärbt. Sie scheinen unter der Einwirkung von Natriumamalgam Wasserstoff aufnehmen zu können; wenigstens habe ich beobachtet, dass sie nach der Behandlung mit Natriumamalgam beträchtlich mehr Brom absorbiren als vorher.

2. Der folgende Versuch wird diese Resultate noch besser bestätigen. 100 Grm. coagulirtes getrocknetes Eiweiss wurden 5 Tage lang mit 300 Grm. krystallisirtem Barythydrat auf 175° erhitzt. Das dabei entbundene Ammoniak, sowie das Bariumcarbonat und -oxalat wurden bestimmt. Die Flüssigkeit wurde durch Kohlensäure gefällt und, nachdem die Wirkung der letzteren völlig erschöpft war, filtrirt; man fällte nun den noch in Lösung vorhandenen Baryt durch Schwefelsäure, dampfte die Lösung in einem Destillationsapparate zur Trockne, bestimmte die mit dem Wasser übergegangene Essigsäure, wog den schwach gefärbten Rückstand u. unterwarf ihn nach völliger Trocknung der Analyse. Die hierdurch erhaltenen Resultate führen zu folgenden Schlüssen: Das Eiweissmolekül (1612) $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$, wel-

liert 2 Mol. Harnstoff, 1 Mol. Essigsäure, 1 Atom Schwefel u. nimmt 16 Mol. Wasser auf. Dies lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S + 16H_2O = 2CH_4N_2O + C_2H_4O_2 + C_{68}H_{132}N_{14}O_{34} + S.$$

Wenn man von dem Rückstande $C_{68}H_{132}N_{14}O_{34}$ 3 Mol. Glutamin- oder Asparaginsäure abzieht, deren Gegenwart einerseits durch die Bestimmung des durch Kohlensäure nicht fällbaren Baryts und andererseits durch den Sauerstoffüberschuss des Rückstandes, bemessen nach dem Verhältnisse $NO_2$, angezeigt ist, so bleibt $C_{53}H_{105}N_{11}O_{22}$, wofür sich die allgemeine Formel

$$C_n H_{2n} NO_2$$

oder vielmehr

$$C_n H_{2n+1}NO_2 + C_n H_{2n-1}NO_2$$

setzen lässt (n = 4 bis 8). Diese Formel entspricht also einem äquivalenten Gemenge gesättigter Amidosäuren und eines oder mehrerer Glieder der Reihe $C_n H_{2n-1}NO_2$.

Bei dieser Rechnung haben wir weder das Tyrosin, von dem man etwa 2,6 bis 3 p. c. findet, noch die dextrinartige Substanz beachtet. Die Einführung dieser Glieder in die Constitutionsgleichung des Albumins kann letztere nur wenig modificiren und jedenfalls den allgemeinen Sinn, den wir durch dieselbe zum Ausdrucke bringen wollen, nicht ändern. Das Albumin und seine Verwandten wären hiernach Verbindungen von Harnstoff oder Oxamid mit gesättigten und nicht gesättigten Amidosäuren:

$$C_n H_{2n+1}NO_2$$
$$C_n H_{2n-1}NO_4$$
$$C_n H_{2n-1}NO_2$$

Es bleibt nun noch übrig, die Untersuchungen auch auf andere Eiweisskörper auszudehnen, was meinerseits geschehen wird. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 2.)

---

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber die Entstehung des Indigos im Thierkörper**, von M. Jaffe. (Schluss.) — Die Beobachtungen, welche dieser Theorie zu Grunde gelegt werden, sind in der vorläufigen Mittheilung nur sehr kurz behandelt, so dass Vf. aus der Beschreibung der Versuche nicht die Ueberzeugung hat gewinnen können, dass in der That eine erhebliche Indigovermehrung vorlag; — eine Grünfärbung des Harns bei Zusatz von Salzsäure und Chlorkalk beweist dieselbe an und für sich noch keineswegs. Die Entstehung von Indigo aus Salicylsäure wird aber mit solcher Bestimmtheit behauptet, dass bei dem grossen Interesse des Gegenstandes eine Wiederholung der Versuche um so dringender geboten schien, als die erwähnten theoretischen Betrachtungen, welche Wolffberg an seine Beobachtungen knüpft und durch welche er sie zu erklären sucht, von vornherein grosse Bedenken erregen mussten. Nach W. ist der Vorgang sehr einfach. Die Salicylsäure bildet bekanntlich mit dem Glykokoll im Organismus Salicylursäure. „Aber", fährt W. fort, „indem Glykokoll und Salicylsäure sich gegenseitig umsetzen, entsteht nicht Salicylursäure, sondern ein Körper der Indigogruppe:

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}} + \underset{\text{Glykokoll}}{CH_2\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}} = C_6H_4\begin{cases}CH_2NH_2\\COOH\end{cases} + H_2O_2$$

Es bildet sich Kohlensäure und eine Substanz, $C_8H_9NO_3$, welche nur $H_2O$ zu verlieren braucht, um in $C_8H_7NO$ d. i. Oxindol überzugehen." Dies wäre in der That sehr einfach; allein, wenn man auch davon absehen will, dass eine Umsetzung, wie sie W. zwischen der Salicylsäure und dem Glykokoll vor sich gehen lässt, in hohem Grade unwahrscheinlich, durch keine Analogie gestützt ist, so ist noch viel weniger zu begreifen, wie aus dem hypothetischen Körper $C_6H_4\begin{cases}CH_2NH_2\\COOH\end{cases}$ durch Wasserentziehung Oxindol entstehen soll. Existirte in Wirklichkeit ein solches Zwischenproduct, so würde es durch Austritt von $H_2O$ vielleicht einen Körper von der Zusammensetzung, $C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH\\CO\end{matrix}$, liefern

können; dies ist aber bekanntlich nicht die Constitution des Oxindols. — Im Indigo und seinen Derivaten ist, um nur eine Thatsache hervorzuheben, das N zweifellos an den Benzolkern gebunden, der Wolffberg'sche Körper, der den N in einer kohlenstoffhaltigen Seitenkette enthält, müsste daher, um in Indigo überzugehen, eine totale Atomumlagerung erfahren, für deren Annahme nicht die geringste Wahrscheinlichkeit vorliegt. Wie verhält es sich nun mit der beobachteten Indigovermehrung nach Genuss von Salicylsäure? Vf. hat, um die Angaben W.'s zu prüfen, eine sehr grosse Zahl von Versuchen an Menschen und Hunden angestellt, die ohne Ausnahme ein negatives Resultat gaben. Neun Personen (6 gesunde Männer, ausserdem 2 Reconvalescenten und eine Kranke mit Pyelitis (erhielten längere Zeit hindurch Salicylsäure, in täglichen Gaben von 2—3 Grm., eine Dosis, welche selbst bei längerer Versuchsdauer ohne die geringsten Nachtheile, ohne jede unangenehme Nebenwirkung vertragen wurde. Die Versuche wurden in mannigfacher Weise variirt, die Säure entweder in oft wiederholten kleinen oder in 1—2maliger grösserer Dosis gereicht, sie wurde entweder rein, ohne weiteren Zusatz, oder in kohlensaurem Natron gelöst gegeben. Die Versuchsdauer war bei den einzelnen Personen verschieden lang; einige erhielten nur 2 Tage hintereinander Salicylsäure, um nach einer Pause von mehreren Tagen einen zweiten Cyclus zu beginnen, andere nahmen das Präparat 5—8 Tage hintereinander. — Im Ganzen wurden ca. 100 Grm. Salicylsäure verbraucht Der Harn der Versuchspersonen wurde während der Salicylsäureperiode sorgfältig gesammelt und noch mehrere Tage nach Beendigung derselben täglich untersucht. In jedem Falle wurde der Indicangehalt vor Beginn der Versuchsreihe durch mehrtägige Beobachtung festgestellt In keinem einzigen Falle nun hat Vf. auch nur die geringste Indigovermehrung wahrnehmen können; die geringen Spuren dieses Farbstoffes, welche im normalen Harne niemals fehlen, wurden durch die Salicylsäurezufuhr nicht nachweisbar beeinflusst. — Es sind freilich mehrere Fälle vorgekommen, in denen der Harn auf Zusatz von Salzsäure und Chlorkalk statt der gewöhnlichen violetten Reaction eine grüne, selbst deutlich blaue Farbe annahm; allein einerseits zeigte der Urin dieser Personen das gleiche Verhalten vor der Salicylsäureeinnahme; andererseits beweist eine Grün- oder Blaufärbung, die in der Norm beim Menschen zwar nur ausnahmsweise, aber immerhin häufig genug vorkommt, an und für sich durchaus keine Vermehrung der indigobildenden Substanz; sie kann vielmehr recht wohl bei einer Verminderung derselben vorkommen. Vf. hat sich über diesen Punkt bereits in einer früheren Abhandlung über den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Indicans (Pflüger's Archiv 3. 448) ausgesprochen und wird in einer demnächst erscheinenden ausführlichen Zusammenstellung seiner Untersuchungen über das Indican darauf zurückkommen. Nicht die Farbennüance ist das Entscheidende bei der Reaction; auf die Intensität der grünen oder blauen Farbe kommt es an, wenn man aus der qualitativen Probe eine quantitative Schätzung des Indicangehaltes versuchen will. Die rein subjective Beurtheilung der Farbenintensität kann aber, wie leicht begreiflich, zu grossen Täuschungen führen und nur lange Erfahrung auf diesem Gebiete, controlirt durch zahlreiche quantitative Analysen, vermag ihr einen Grad von Sicherheit zu verleihen, der im einzelnen Falle eine annähernd richtige Schätzung des Indicangehalts möglich macht. Zweifel und Irrthümer in dieser Richtung sind übrigens selbst für den wenig Geübten dann nicht mehr möglich, wenn die Indigomenge des Harns auch nur um das Doppelte bis Dreifache die Norm übertrifft. Bei einem Gehalte von nur 0,04 bis 0,05 in ca. 1000 C.-C. Urin ist die Reaction meistens schon ausserordentlich intensiv und die Vermehrung auch ohne quantitative Bestimmung mit voller Sicherheit zu erkennen. Wären also in diesen Versuchen von den täglich gereichten 2—3 Grm. Salicylsäure nur 2—3 p. c. im Sinne der Wolffberg'schen Gleichung zur Indigobildung verwendet worden, wäre nur die kleine Quantität von 0,04—0,05 Indigo täglich gebildet worden, so hätte sich dies im Urin müssen in der eklatantesten Weise zu erkennen geben. Das war, wie gesagt, niemals der Fall. Um der Sache sicher zu sein, hat Vf. in einem Falle, in welchem (bei 8tägigem Salicylsäuregenuss) die Indicanprobe relativ am prägnantesten ausfiel, eine quantitative Bestimmung gemacht und aus der 24stündigen Harnmenge noch nicht ganz 15 Milligr. Indigblau dargestellt, ein Quantum, welches das in der Norm beobachtete Maximum noch lange nicht erreicht. Die Fütterungsversuche, die Vf an 4 Hunden angestellt, hatten ebensowenig Erfolg, wie die beim Menschen. Die Thiere erhielten täglich 3—4 Grm. Salicylsäure, meistens auf einmal. Sie vertrugen diese Dosis gewöhnlich nicht lange, verloren schon nach einigen Tagen die Fresslust und bekamen die Zeichen eines Magenkatarrhs. Der Urin zeigte während der Fütterung mehrmals die von Wolffberg erwähnte, meist von Gallenpigment herrührende grüne Färbung, welche lebhaft an die bekannte Veränderung des Harns nach Carbolsäureintoxication erinnert. Die käufliche Salicylsäure enthält gewöhnlich, wenn sie auch noch so rein aussieht, eine deutliche Beimengung von Carbolsäure, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Verunreinigung die Ursache der erwähnten grünen Farbe des Urins ist. Aus welchem Grunde Wolffberg sie mit der von ihm angenommenen Vermehrung der indigobildenden Substanz in directe Verbindung bringt, ist schwer einzusehen. Der betreffende Farbstoff, der sich durch Kalkmilch theilweise isoliren und aus dem Kalkniederschlage mittels Salzsäure in verschiedene Lösungsmittel überführen lässt, ist vor der Hand nicht näher zu charakterisiren: mit Indigo hat er aber nichts zu schaffen. Vf. hat aus solchem Urin, selbst wenn er grasgrün gefärbt war, Indigblau in kaum wägbaren Spuren darstellen können. Nach alledem ist Vf. der Ueberzeugung, dass die Salicylsäure ohne jeden Einfluss auf die Indigobildung im Körper ist und er überlässt es weiteren Untersuchungen, die entgegenstehenden Beobachtungen Wolffberg's aufzuklären. Hiermit fallen auch die Voraussetzungen, welche W. zur Erklärung des Indigoreichthums der Herbi-

voren benutzt, abgesehen davon, dass die Annahme einer bei diesen Thieren stattfindenden Oxydation der Benzoësäure zu Salicylsäure jeder thatsächlichen Begründung entbehrt. Eine andere Quelle des thierischen Indigos, als das im Darme gebildete Indol ist also bisher noch nicht nachgewiesen. (Med. C.-Bl. 13. 657.)

**Ueber den Eisengehalt der Milz,** von NASSE. Vf. fand in der Milz, am reichlichsten in der alter Pferde, gelbliche Körnchen, die ganz aus Eisenoxyd bestehen. Behandelt man ein Stückchen der Milzpulpa mit schwacher Salzsäure und Blutlaugensalz, so färben sich die Körnchen tief blau. Der Procentgehalt der trocknen Milzpulpa an Eisen beträgt bei diesem Thiere fast 5 p. c. Weniger reichlich finden sich die Körnchen bei jungen Pferden, hier sieht man alle Uebergänge von unmessbar feinen Körnchen bis zu grösseren, sofort als Eisenoxyd erscheinenden. Die feinen Körnchen gehen wahrscheinlich aus dem Zerfalle von Blutkörperchen hervor. Ausser beim Pferde ist reichlich eisenhaltig noch die Milz des Ochsen; bei Hunden und Ratten kommen nur einzelne gelbe Körperchen vor, dagegen stellenweise eine diffuse gelbe Färbung. Der Reichthum an Eisen betrifft besonders solche Thiere, deren Milz straff, fest, reich an Balkengewebe und arm an Pulpa ist. Die Milz scheint danach bei einzelnen Thieren mehr Sitz des Zerfalles rother Blutkörperchen zu sein, bei anderen mehr der Ort der Neubildung farbloser. (Med. C.-Bl. 13. 719.)

**Statistische Mittheilungen über die Industrie von Leopoldshall u. Stassfurt,** von G. KRAUSE. Folgende Tabelle enthält die Productionszahlen (in Centnern) der beiden genannten Salzwerke, welche sich im Wesentlichen nicht von einander unterscheiden, nur dass Leopoldshall auch Kaïnit gewinnt.

Stassfurt:

| Jahrgang. | Steinsalz. | Kalisalz. | Boracit. |
|---|---|---|---|
| 1857 | 247240 | 13840 | — |
| 1858 | 512629 | — | — |
| 1859 | 408471 | 430 | — |
| 1860 | 671975 | 6543 | — |
| 1861 | 820475 | 47233 | — |
| 1862 | 926260 | 391504 | — |
| 1863 | 825000 | 830816 | — |
| 1864 | 883360 | 1146614 | 97,5 |
| 1865 | 883590 | 735963 | 184 |
| 1866 | 953309 | 1297781 | 287 |
| 1867 | 1096242 | 1466607 | 178 |
| 1868 | 1318423 | 1672038 | 314 |
| 1869 | 1126629 | 2181093 | 429 |
| 1870 | 903456 | 2925372 | 338 |
| 1871 | 930083 | 3198289 | 315 |
| 1872 | 1052265 | 3952467 | 500 |
| 1873 | 1044000 | 3251669 | 331 |
| 1874 | 1033000 | 2504775 | 225 |
| Summe | 15636407 | 25623034 | 3198,5 |

Leopoldshall: Steinsalz

| Jahrgang | zum Verkauf | zur Soolbereitung | Summe |
|---|---|---|---|
| 1861 | 167,6 | 10380 | 10547,6 |
| 1862 | 718 | 12624 | 13337 |
| 1863 | 7253 | 15800 | 23053 |
| 1864 | 10621 | 23634 | 34255 |
| 1865 | 11702 | 17910 | 29612 |
| 1866 | 11376 | 22660 | 34036 |
| 1867 | 10240,5 | 16590 | 26830,5 |
| 1868 | 99288,5 | 21200 | 120488,5 |
| 1869 | 138328 | 39070 | 177398 |
| 1870 | 97680 | 39230 | 136910 |
| 1871 | 38377 | 34628 | 73005 |
| 1872 | 31787,5 | 24123 | 55910,5 |
| 1873 | 191634 | 24695 | 216329 |
| 1874 | 435640 | 29028 | 464668 |
| Summe | 1084808,1 | 331572 | 1416380,1 |

Kalisalze, Borate und Sulphate.

| Abgegeben i. J. | Carnallit | Kainit | Kieserit | Hartsalz | Boracit | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1861 | — | — | — | — | — | — |
| 1862 | 4298,25 | — | — | — | — | 4298,25 |
| 1863 | 337028,25 | — | 56,5 | — | — | 337084,75 |
| 1864 | 1165614 | — | 1127 | — | — | 1166741 |
| 1865 | 1099304,5 | 24278 | 1126 | — | 9 | 1124817,5 |
| 1866 | 1475752,5 | 97006 | 7370 | 18161 | — | 1598289,5 |
| 1867 | 1400503 | 165074 | 22667 | 12492 | 24 | 1600760 |
| 1868 | 1720040 | 192907 | 27327,75 | 6165 | 22 | 1946461,75 |
| 1869 | 2102878 | 337080 | 4309 | — | 34 | 2444301 |
| 1870 | 2506694 | 376645 | 1042 | 28470 | 6 | 2912857 |
| 1871 | 3570464 | 653653 | 890 | 77730 | 14 | 4302751 |
| 1872 | 5477978 | 357029 | — | 4314 | 15 | 5839336 |
| 1873 | 5625023 | 121881 | — | 134 | 50 | 5747088 |
| 1874 | 5835608 | 195038 | 320 | 14 | 33 | 6031013 |
| Summe | 32321185,5 | 2520591 | 66235,25 | 147480 | 207 | 35055698,75 |

Das Steinsalz geht verschiedenen Verwendungen entgegen. Zur Soolbereitung wird es auf dem Anhaltischen Schachte in Wasser gelöst, die Lösung nach der Saline geleitet und auf Kochsalz versotten. In Stassfurt wird kein Siedesalz hergestellt; das Krystallsalz, fast reines, farbloses, durchsichtiges oder durchscheinendes Steinsalz, wird im Bergwerke gesondert, über Tage gemahlen und so in den Handel gebracht. Gemahlenes Steinsalz mit 1—3 p. c. mineralischen Beimengungen wird zur Herstellung von Leecksteinen verwendet. Sie sind konisch gestaltet, aus Steinsalzpulver geformt, welches einen Zusatz von $^1/_8$ p. c. Eisenoxyd und $^1/_4$ p. c. Holzkohlenpulver erhalten hat, vom Berghauptmann Prinzen zu Schönaich-Carolath im J. 1864 eingeführt.

Ihren Weltruf verdanken Leopoldshall und Stassfurt nur den Kalisalzen oder richtiger dem Carnallit. Während den Vertrieb des Steinsalzes beide Staaten (Preussen und Anhalt) selbst in die Hand genommen haben, ist die Verwerthung des Carnallits nur der Privatspeculation anheim gefallen. Es sind im Laufe der Zeit 30 Etablissements entstanden, welche mit wenigen Ausnahmen die bedeutenden Massen der geförderten Carnallitsalze verarbeiten. Sie vertheilen sich folgendermaassen: 13 Fabriken sind auf Actien gegründet und gehören 5 verschiedenen Gesellschaften; drei derselben haben je eine Fabrik, die vierte hat 2, die fünfte besitzt 8 Fabriken; von den übrigen 17 befindet sich jede einzelne im bestimmten Privatbesitzthume. Leopoldshall zählt 20, Stassfurt 10 Fabriken. Das 31. Etablissement wird unweit Stassfurt in Douglashall bei Wester-Egeln erbaut, nachdem man auch hier Kalisalze entdeckt u. ein selbstständiges Bergwerk ins Leben gerufen hat. Andere drei Fabriken in Leopoldshall und Stassfurt befassen sich mit der Darstellung von Knochenkohle, Zucker u. Spiritus. Endlich sind auch Kohlenlager aufgefunden worden. Das Rohproduct wird hauptsächlich zu Chlorkalium verarbeitet u. Abfälle vorzugsweise zu Düngsalzen verwerthet. Man fabricirt noch Glaubersalz (Fr. Müller), Bittersalz (Wüstenhagen u. Co.), Kieseritsteine, Chlormagnesium, Brom u. -verbindungen (Dr. Frank), Kaliumsulphat u. Potasche (Stassf. chem. Fabrik). (P. J. 217. 331.)

## Technische Notizen.

**Anwendung des künstlichen Alizarins in der Türkischroth-Färberei**; von P. Römer. Die Oelbeizung des Baumwollgarnes wird bei nachheriger Anwendung des künstlichen Alizarins zum Rothfärben bis jetzt durchaus in derselben Art vorgenommen, wie beim Färben mit Krapp oder Garancine; vielleicht lässt sich aber ein Oelzug sparen, was in der Praxis auszuprobiren ist. Im weiteren Verlaufe des Beizens muss jetzt aber ein etwas anderer Weg eingeschlagen werden als bei der Krappfärberei; während man nämlich bei Anwendung des Krapps oder der Garancine der Oelbeize ein Gerbsäurebad folgen liess, wird bei Alizarin das geölbeizte Garn direct mit Thonerdebeize versehen, und zwar ist es gut, eine möglichst neutrale Thonerdeverbindung anzuwenden. Eine durch den Versuch gefundene vortheilhafte Beizflüssigkeit ist nun folgende. Auf je 50 Kilo krystallisirten Alaun nimmt man 15 Kilo krystallisirte Soda und mischt unter fleissigem Umrühren in wässeriger Lösung, worauf man die klarbleibende Flüssigkeit auf 5° B. einstellt. Mit dieser Beize wird das Garn wie gebräuchlich behandelt. Die Baumwolle bleibt einen Tag in der Flüssigkeit und wird alsdann auf das Sorgfältigste gewaschen und abgerungen, wonach sie zur Farbflotte tauglich ist. Diese besteht aus Alizarin und Tannin, und zwar pro 50 Kilo Garn $^1/_2$ Kilo Tannin. Wenn das Wasser der Farbflotte nicht kalkhaltig ist, so muss man einen Kreidezusatz bis zu 100 Grm. pro 50 Kilo Garn machen. Bei der Operation des Ausfärbens ist zu beobachten, dass dies sehr langsam und stetig vor sich gehe, weil sonst die Farbe unegal wird. Man beginne mit ganz kaltem Bade, brauche zwei Stunden zum Anheizen und lasse schliesslich noch eine Stunde sieden. Das ausgefärbte Garn wird, ohne vorher avivirt worden zu sein, direct rosirt mit Marseiller Seife und Orleans. Das Garn mit Zinnsalz zu behandeln, ist nur bei Rosa erforderlich. (Must.-Z. 24. 2.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Nr. 26

№ 43. **Chemisches** 27. October 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Untersuchungen über die Eiweisskörper, dritte Abhandlg. von P. Schützenberger. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**A. Mitscherlich,** Ueber ein *Druckthermometer.* Dieses Instrument besteht in der Hauptsache aus einer länglichen hohlen Kugel von schwer schmelzbarem Glase, welche der zu bestimmenden Temperatur ausgesetzt wird. An der Kugel befindet sich ein etwas weiteres, kurzes, wagerechtes Rohr angelöthet, mit welchem im rechten Winkel ein Rohr von sehr dickem Glase mit feiner Oeffnung in Verbindung steht. Je nach der gewünschten Genauigkeit ist dieses Rohr mehr oder weniger lang. Der Inhalt des wagerechten weiteren ist etwas kleiner, wie der des engeren langen Rohres. Das letztere Rohr wird jetzt bei fast wagerechter Stellung nach vorhergehendem Erwärmen der Kugel mit Quecksilber gefüllt und an dem oberen Ende zugeschmolzen, oder anderweitig luftdicht verschlossen. Wird jetzt das enge Rohr senkrecht gestellt, so fällt das Quecksilber so weit, als der Druck der Luft in der Kugel es zulässt. Wird die Luft erwärmt, so steigt es; wird sie abgekühlt, so fällt das Quecksilber, je nachdem hierdurch eine Schwächung oder Verstärkung des Luftdruckes hervorgebracht wird. Für Untersuchungen bei sehr hoher Temperatur wird unter geeigneter Abänderung des Apparates eine Platinkugel statt der Glaskugel angewendet. Das Thermometer ist jetzt bis auf die Eintheilung fertig hergestellt. Die Herstellung der letzteren, sowie die Ablesungen werden in ähnlicher Weise wie bei den gewöhnlichen Thermometern vorgenommen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass vor jeder Ablesung die Luft in der Kugel die gewünschte Temperatur angenommen haben, und durch eine gelinde Erschütterung des dünnen Rohres die Adhäsion des Quecksilbers an dasselbe aufgehoben werden muss. — Für viele wissenschaftliche und technische Zwecke scheint dem Vf. das Druckthermometer durch die sichere, genaue und schnelle Bestimmung sehr hoher, sowie sehr niedriger Temperaturen sehr anwendbar zu sein. (Tagebl. d. Naturf.-Versamml. zu Graz 1875. 96.)

**Fred. Guthrie,** *Wirkung der Abkühlung auf das Leuchten der Flamme.* Wenn Wasser und Aethyläther geschüttelt werden, so entstehen gegenseitige, aber nur theilweise Mischungen; das Wasser nimmt etwa $^1/_9$ seines Volumens Aether auf und der Aether etwa $^1/_{36}$ seines Volumens an Wasser. Eine derartige Lösung von Aether in Wasser erstarrt bei $-2°$, ohne Aether auszuscheiden, zu einem trocknen festen Körper, der aus Wasser und Aether besteht. Das erwähnte Aetherhydrat liess Vf. in einer langen Probirröhre erstarren, so dass es nach dem Herausnehmen wie eine Kerze aussah. Ein Ende derselben wird flach abgeschnitten und das Ganze aufrecht auf eine Platte gestellt. Wird nun das obere Ende mit einer brennenden Kerze angezündet, so schmilzt das Ganze fort in dem Grade als der Aether brennt. Diese Flamme ist dabei vollständig nichtleuchtend. Der Aether ist nur frei zum Brennen, wenn er das Eis schmilzt, er wird daher fortwährend abgekühlt. (Phil. Magaz ; Naturf. 1875. 251.)

**W. Holtz,** Notiz über eine neue *elektrische Röhre.* (Pogg. Ann. **155.** 643.)

**F. W. Barrett,** Ueber das *magnetische Verhalten des Cobaltes* in erhöhter Temperatur. Bisher war man im Allgemeinen der Ansicht, dass der Magnetismus der sogen. paramagne-

tischen Metalle, insbesondere der des Eisens, Nickels und Cobalts, in höherer Temperatur abnehme, resp. geschwächt werde, wie z. B. das Nickel schon weit unter der Rothglühhitze seine Eigenschaft, von Stahlmagnet angezogen zu werden, verliert und erst allmälig bei abnehmender Temperatur dieselbe wieder erlangt; indess hat Vf. jüngst auf einer Versammlung der Naturforscher in Bradford die interessante Thatsache zur Sprache gebracht, dass das Cobalt, wie es scheint, von dieser Regel eine alleinige Ausnahme macht, d. h. bei erhöhter Temperatur seinen Magnetismus nicht nur nicht einbüsst, sondern ihn im Gegentheile verstärkt. Böttger, der hierüber berichtet, bestätigt dies. (Polyt. Notizbl **30**. 271.)

**W. Holtz,** Ueber die Umwandlung *elektrischer Ströme* niederer Spannung in disruptive Entladungen höherer Spannung. (Pogg. Ann. **155**. 639.)

**P. La Cour,** Ueber die *Anwendung der Stimmgabel in der elektrischen Telegraphie*. (Pogg. Ann. **155**. 628.)

**F. Schaack,** Zur *Construction von Blitzableitern* für Telegraphenleitungen. (Pogg. Ann. **155**. 624.)

## 3. Anorganische Chemie.

**Schacherl,** Ueber die *Einwirkung von Salzsäure*, ferner eines Gemenges von *Chlorkalium, resp. Chlornatrium und Schwefelsäure auf chlors. Kalium*. Vf. weist nach, dass die Reaction nach dem Schema $2KClO_3 + 4HCl = 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O + 2KCl$ verläuft, dass aber je nach der Concentration der Salzsäure, beziehungsweise je nach der grösseren oder geringeren Menge des angewandten Chlorkaliums oder Chlornatriums ein grösserer oder geringerer Antheil der gebildeten *Unterchlorsäure* zersetzt wird. Dann bemerkt er noch, dass Magnesiumlicht weder gasförmige noch flüssige Unterchlorsäure unter Explosion zersetzt. (Tagebl d. Naturf.-Vers. zu Graz 1875. 209.)

**E. Pollacci,** Ueber die *Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure* durch den Sauerstoff der Luft. Vf. theilt Versuche mit, welche ergeben, dass mit Wasser befeuchteter Schwefel der Luft ausgesetzt nach einiger Zeit Schwefelsäure enthält. Wird der Schwefel nicht befeuchtet, so muss jedenfalls feuchte Luft angewandt werden. Vf. hat ausserdem gefunden, dass bei gleichen Mengen und nach gleichen Versuchszeiten sublimirte und gewaschene Schwefelblumen, der feuchten Luft ausgesetzt, mehr Schwefelsäure enthalten als geschmolzener und gepulverter Schwefel. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1198.)

**R. Böttger,** Nachweis von *occludirtem Wasserstoffe im sogen. explosiven Antimon*. Zerlegt man mittels eines einzigen Bunsen'schen Elementes, unter Einschaltung eines an einem ca. 800 Fuss langen Kupferdrahte bestehenden Widerstandes den officinellen Liquor stibii chlorati in der Art, dass man in der Zersetzungszelle die positive Elektrode aus einem massiven Stücke gegossenen Antimons, und die negative Elektrode aus einem oder mehreren feinen Platindrähten bestehen lässt, so erhält man bekanntlich nach einer Beobachtung von Gore innerhalb eines drei- bis viertägigen Geschlossenseins der galvanischen Kette auf den Platindrähten einen oft mehr als liniendicken silberglänzenden Metallüberzug, der beim leisesten Ritzen oder beim Daraufleiten eines Inductionsfunkens unter Erglühen mit starkem Geräusche und unter Ausstossung weisser Dämpfe zerspringt, und von dem man früherhin glaubte, er bestehe lediglich aus reinem Antimon in einem besonderen allotropischen Zustande. Vf. hat indess schon vor Jahren experimentell nachgewiesen, dass diese scheinbar metallische Ablagerung auf den Platindrähten keineswegs aus reinem Antimon besteht, sondern auch eine nicht unbedeutende Menge von Chlorantimon in sich eingeschlossen enthält, welches sich sehr leicht dadurch nachweisen lässt, dass man die während des Erglühens zerklüftende Masse mit etwas destillirtem Wasser besprengt, wobei sich ein reichlicher weisser Niederschlag bildet, der aus basischem Chlorantimon (sogen. Algarothpulver) besteht, und der nicht auftreten könnte, wenn der mehrerwähnte Ueberzug lediglich nur aus metallischem Antimon bestünde. Die neueste Beobachtung nun, welche Vf. an diesem merkwürdigen elektrolytischen Producte gemacht, besteht darin, dass derselbe ausser Chlorantimon auch occludirten Wasserstoff (und zwar mit denselben reducirenden Eigenschaften begabt, wie der in Graham's Palladium-Hydrogenium) darin nachgewiesen hat. Legt man nämlich einen frisch bereiteten, mit sogen. explosivem Antimon überzogenen Platindraht ca. 10 bis 15 Minuten in eine stark verdünnte wässerige Lösung von Ferridcyankalium, so sieht man schon innerhalb dieser kurzen Zeit das Ferridcyankalium theilweise in Ferrocyankalium übergeführt (eine Eigenschaft, welche dem völlig antimonfreien, chemisch reinen Antimon mangelt). Da der Liquor stibii chlorati aus einer Auflösung von Chlorantimon in Chlorwasserstoffsäure besteht, so sollte man meinen, müsse bei dessen elektrolytischer Zerlegung an der Kathode ausser metallischem Antimon Wasserstoff gasförmig ausgeschieden werden. Dem ist aber nicht so, indem an der negativen Platinelektrode auch nicht die allergeringste Spur frei werdenden Wasserstoffgases bemerkbar ist. Dass das an der positiven Elektrode auftretende Chlor im status nascens sich mit der als Anode fungirenden metallischen Antimon verbindet, resp. dasselbe auflöst, zeigt der

Theorie nach nichts Auffallendes, dass aber an der negativen Elektrode mit dem daselbst sich ablagernden Metalle gleichzeitig auch das elektronegative Chlor auftritt, resp. sich mit demselben verbindet und keine Spur Wasserstoff in Gasgestalt daselbst sich zeigt, ist eine so höchst auffallende, zugleich gegen alle Theorie verstossende Erscheinung, dass es wünschenswerth erscheint, auch noch andere Metallchloride in dieser Richtung elektrolytisch einer Prüfung unterworfen zu sehen. (Tagebl. d. Naturf.-Versamml. zu Graz 1875. 53.)

**H. Schiff**, Ueber *Bleitetrachlorid* und die *Werthigkeit des Bleies*. Im J. 1850 erhielten Sobrero und Selmi (C.-Bl. 1850. 616) durch Einleiten von Chlor in eine kalt gesättigte Lösung von Chlornatrium unter allmäligem Eintragen von kleinen Portionen Chlorblei eine Flüssigkeit, in welcher sie ein Doppelsalz von der Formel $PbCl_4 + 9\,NaCl$ annahmen. Nickles erhielt mit Chlorcalcium eine Lösung eines Doppelsalzes von $PbCl_4 + 16\,CaCl_2$. Letzterer machte schon darauf aufmerksam, dass diese Lösungen zur Erkennung u. Unterscheidung von Alkaloiden benutzt werden können. Die Lösungen jener Bleiverbindungen verhalten sich wie solche von Superchloriden, und es scheint dem Vf., als hätten jene Verbindungen ein bisher nicht hervorgehobenes Interesse bezüglich der Tetravalenz des Bleies. Hierher gehört auch die Verbindung $PbJ_2,HJ$. Bei der Zersetzung dieser Verbindungen in der Wärme hat man anzunehmen, dass 2 Mol. $PbCl_4$ sich zu $2Cl_2$ und $Cl_2{=}Pb{=}Pb{=}Cl_2$ umsetzen. Betrachtet man das Bleisulphat als $SO_4\langle \overset{Pb}{\underset{Pb}{\|}} \rangle O_4S$ und will man in den isomorphen Sulphaten der divalenten Erdmetalle Ba, Sr, Ca eine gleiche Anzahl von Atomen annehmen, so kann man diese als $SO_4\langle \overset{R''}{\underset{R''}{\|}} \rangle O_4S$ betrachten; letztere Formel kann auch noch durch andere Gründe gestützt werden. Will man dann in consequenter Weise auch in den mit den Bleisalzen isomorphen Nitraten und Bromaten der Erdmetalle das Molekül als durch eine gleiche Anzahl von Atomen constituirt betrachten, so müsste man für die Erdmetalle die Hypothese hinzufügen, dass je zwei Salpetersäure- oder Bromsäureresidua unter sich verkettet seien und bezüglich der Bromate müsste sich diese Hypothese auf die weitere Hypothese stützen, dass das Brom mehrwerthig auftreten könne; letztere Hypothese hat aber bis jetzt nur sehr wenige Anhänger gefunden. (Ber. Chem. Ges. 8. 1198.)

## 4. Organische Chemie.

**Edm. ter Meer**, Ueber *Dinitroverbindungen der Fettreihe*. 2. Mitth.: *1. Dinitroäthan* (C.-Bl. 1875. 483) wurde in grösseren Mengen dargestellt und genauer untersucht, sein Monobromderivat, $CH_2{-}C(NO_2)_2Br$, dargestellt und sein Verhalten zu Zinn und Salzsäure studirt. Hierbei bildet sich Hydroxylamin, Essigsäure und Ammoniak und nebenbei geringe Mengen Aldehyd. Die Essigsäure ist wahrscheinlich erst ein secundäres Product, indem zuvörderst 2 Mol. Hydroxylamin und 1 Mol. Aldehyd entstehen (entsprechend der Zersetzung des Dinitropropans in Hydroxylamin und Aceton, V. Meyer); letzterer würde dann in statu nasc. durch 1 Mol. Hydroxylamin unter Bildung von Ammoniak zu Essigsäure oxydirt werden. Diese Ansicht ist auch durch den Versuch bestätigt worden. Dass Meyer aus Dinitropropan kein Ammoniak erhielt, erklärt sich einfach, da eben das Aceton nicht, wie Aldehyd, reducirend auf Hydroxylamin einwirkt. — Hieran knüpft Vf. Mittheilungen über verschiedene Reactionen des Dinitroäthans.

2. *α-Dinitropropankalium*. Um zu einem Dinitropropan zu gelangen, das die Nitrogruppen in einer der beiden $CH_2$-Gruppen enthält, wurde normales Jodpropyl mit Silbernitrit destillirt und das hierdurch erhaltene Gemisch von Nitropropan und Salpetrigsäurepropyläther mit alkoholischem Natron versetzt. Das so erhaltene Natriumsalz des normalen Nitropropans wurde mit Brom behandelt und dadurch normales Monobromnitropropan, $CH_3-CH_2-CHBrNO_2$, gewonnen; dieses endlich mit Alkohol, einer wässrigen Lösung von Kaliumnitrit und alkoholischem Kali behandelt, gab *α-Dinitropropankalium*, $CH_3-CH_2-C(NO_2)_2K$, welches grosse Aehnlichkeit mit dem Dinitroäthankalium hat. Durch Eintragen dieses Salzes in verdünnte Schwefelsäure wurde das *α-Dinitropropan* als farbloses, schwach alkoholisch riechendes Product in freiem Zustande erhalten; spec. Gewicht 1,258 bei 22,5°. Siedep. 189° (corr.). (Es ist auffallend, dass nur eine Differenz von 3,5° C. zwischen den [corr.] Siedepuncten des Dinitropropans und des ihm homologen Dinitroäthans besteht. Das isomere β-Dinitropropan von V. Meyer und Locher besitzt total verschiedene Eigenschaften.) Es ist eine ziemlich starke Säure, röthet Lackmus, ist bei —17° noch flüssig, löst sich in den Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden. Verschiedene Salze wurden dargestellt. Schliesslich hebt Vf. hervor, dass im vollkommenen Einklang mit der Theorie die beiden von ihm hergestellten Dinitrokörper Säuren sind, während das von Meyer und Locher erhaltene β-Dinitropropan ein ganz indifferenter Körper ist:

$$\underset{\text{sauer}}{CH_3-C\overset{H}{\underset{(NO_2)_2}{}}} \qquad \underset{\text{sauer}}{CH_3-CH_2-C\overset{H}{\underset{(NO_2)_2}{}}} \qquad \underset{\text{indifferent.}}{CH_3-C\overset{NO_2}{\underset{NO_2}{}}-CH_3.}$$

(Ber. Chem. Ges. **8**. 1080.)

**F. Krafft** und **V. Merz**, Ueber die *Darstellung höherer Chlorkohlenstoffe*. Isobutan sowie Propan wurden durch Erhitzen mit überschüssigem Chlorjod auf ca. 250° vollständig zersetzt, wobei *Perchlormethan* und *Perchloräthan* entstehen. Intermediär scheint sich in beiden Fällen Perchlorpropan zu bilden. Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe liefern neben anderen Spaltungsproducten stets *Perchlorbenzol*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1045.)

**C. L. Jackson** u. **A. Oppenheim**, Zwei *Derivate des Quecksilbermercaptids*: *Bromquecksilbermercaptid*, $C_2H_5.S.Hg.Br$, wurde erhalten durch Einwirkung von Quecksilberbromid auf Mercaptan; und ein Additionsproduct von der Formel $(C_2H_5.S.Hg.Br)_2.CHJ_3$, entstanden durch Behandlung von Quecksilbermercaptid mit Jodoform. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1032.)

**C. O. Cech** und **A. Steiner**, Notiz über *Chlorbromessigsäure*. Gleiche Moleküle Monochloressigsäure und Brom wirken bei 160° aufeinander ein und geben Monochlormonobromessigsäure, eine bei 201° constant siedende Flüssigkeit, die nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen werden konnte. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich. Der Aethyläther der Säure stellt eine farblose bei 160—163° siedende Flüssigkeit von angenehmem Pfeffermünzgeruch dar; er giebt mit wässrigem Ammoniak das Amid der Säure, welches in langen, bei 126° schmelzenden Nadeln krystallisirt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1174.)

**H. Limpricht**, Ueber die drei *isomeren Amidosulphobenzolsäuren* (vgl. C.-Bl. 1875. 325). Zur Ermittelung der relativen Stellung der Seitenketten in diesen Säuren hat Vf. aus den entsprechenden Bromsulphobenzolsäuren die Dicarbonsäuren dargestellt, indem er das Kalisalz der ersteren mit trocknem Blutlaugensalz destillirte und das dadurch entstandene *Dicyanbenzol* auf 150° in zugeschmolzenen Röhren mit Salzsäure erhitzte. Bei dieser Behandlung wurden aus der $\alpha$-Amidosulphobenzolsäure Isophtalsäure und aus der $\beta$-Säure Terephtalsäure erhalten. Mit der $\gamma$-Säure konnte der Versuch wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden, doch zweifelt Vf. nicht daran, dass, wenn überhaupt die Zersetzung wie bei den Isomeren erfolgt, Phtalsäure entstehen wird. Die Seitenketten $NH_2$ und $SO_3H$ würden demnach folgende Stellungen haben: in der $\gamma$-Säure 1.2, in der $\alpha$-Säure 1.3 und in der $\beta$-Säure 1.4 Dies stimmt mit der von Nölting (C.-Bl. 1875. 587) gegebenen Aufstellung überein. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1065.)

**H. Limpricht** und **Lenz**, Derivate der *Paramidosulphobenzolsäure*. Wie schon Schmitt beobachtete, entsteht aus Sulphanilsäure bei Einwirkung von Brom eine Dibromsulphanilsäure, welche leicht auf bekannte Weise durch Ersetzung des $NH_2$ durch H in eine Dibromsulphobenzolsäure übergeführt werden kann. Diese hat Lenz untersucht, verschiedene Salze derselben, das Amid, das Nitroderivat und deren Salze, ferner die Amidodibromsulphobenzolsäure, die Tribromsulphobenzolsäure und deren Salze, die Nitrotribromsulphobenzolsäure und deren Salze, sowie die Amidotribromsulphobenzolsäure dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1066.)

**H. Limpricht** und **C. Goslich**, Ueber *Brom- und Chlorsulphobenzolsäure*. Goslich hat seine frühere Untersuchung (C.-Bl. 1875. 309) über Bromsulphobenzolsäure weiter fortgesetzt. Dass die aus Brombenzol und Schwefelsäure dargestellte Bromsulphobenzolsäure identisch ist mit der aus Sulphanilsäure gewonnenen, ist durch eine sehr mühsame Untersuchung zweifellos festgestellt, worüber Limpricht vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 469) berichtet hat. Auch die aus Sulphanilsäure durch Ersetzung von $NH_2$ durch Cl entstehende *Chlorsulphobenzolsäure* ist von Goslich untersucht. Dieselbe fällt zusammen mit der von Otto und Glutz aus Chlorbenzol und Schwefelsäure gewonnenen Säure, doch ist der Schmelzpunkt des Chlorürs nicht wie Otto und neuerdings auch Nölting angegeben, 50—51°, sondern 55°. — Die Nitrobromsulphobenzolsäure, aus der Parabromsulphobenzolsäure mit Salpetersäure erhalten (S. 309), giebt beim Kochen mit Kalilauge eine Nitrosulphophenolsäure, deren Uebereinstimmung mit der von Kolbe und Gauhe und von Kekulé dargestellten nach den vorliegenden Untersuchungen kaum zu zweifeln ist. Kekulé behandelte Orthonitrophenol mit Schwefelsäure, Kolbe und Gauhe nitrirten Parasulphophenolsäure und Goslich ersetzte in der Nitrobromsulphobenzolsäure, deren Structur 1, 3, 4 (für $SO_3H$ resp. $NO_2$ und Br) ist, das Brom durch HO. Alle drei Bildungsweisen führen zu derselben Stellung der Seitenketten. Endlich hat G. die Darstellung der Dibromsulphobenzolsäure aus seiner Amidobromsulphobenzolsäure unternommen. Diese Untersuchung ist wegen besonderer Schwierigkeiten (äusserst leichter Zersetzbarkeit der Diazoverbindung) noch nicht so weit gediehen, dass jetzt schon darüber berichtet werden könnte. (Ber. Chem. Ges **8**. 1068.)

**H. Limpricht**, *Derivate der Metamidosulphobenzolsäure* ($\alpha$-Amidosulphobenzolsäure). Bei der Einwirkung des Broms auf diese Säure erhielt Berndsen (C.-Bl. 1875. 325) je nach der Menge des angewandten Broms eine Dibrom- und Tribromamidosulphobenzolsäure. Vf. kann noch hinzufügen, dass, wenn ein grosser Ueberschuss von Brom zu der heissen wässrigen Lösung der Metamidosulphobenzolsäure gesetzt wird, sich gelbe, in Weingeist

und Benzol lösliche Krystallblättchen abscheiden, welche im Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit Bromanil besitzen, und auch gegen schweflige Säure und Kalilauge dasselbe Verhalten zeigen. Aber der Bromgehalt wurde constant ca. 5 p. c. zu hoch gefunden, und deshalb schiebt Vf. alle Angaben über diesen Körper auf, bis er näher untersucht worden ist. — Aus der Dibrom- und Tribromamidosulphobenzolsäure wurden mit salpetriger Säure und Erhitzen der Diazoverbindung mit Alkohol die Dibrom- und Tribromsulphobenzolsäure dargestellt. Von der letzteren ist bis jetzt erst das Bariumsalz in grösserer Menge gewonnen, die erstere dagegen schon von Mundelius untersucht. — Die Dibromamidosulphobenzolsäure lässt sich wegen ihrer geringen Löslichkeit nur schwierig in die Diazoverbindung überführen; die daraus mit absolutem Alkohol dargestellte *Dibromsulphobenzolsäure* ist syrupförmig. Vf. hat das Barium- und Calciumsalz, das Chlorür und Amid dargestellt. — Da die Dibromamidosulphobenzolsäure in Bromwasserstoffsäure weit leichter löslich ist, als in reinem Wasser, wurde die Lösung in dieser Säure mit salpetriger Säure behandelt. Aus der Diazoverbindung resultirte aber bei Zersetzung mit Weingeist jetzt *Tribromsulphobenzolsäure* als krystallinische Masse. Untersucht wurden das Ammonium-, Kalium-, Barium-, Calcium-, Bleisalz, das Chlorür und das Amid. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1069.)

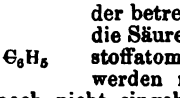
**H. Limpricht** und **Kieselinsky**, Ueber *Metachlorsulphobenzolsäure*. Diese von der Metamidosulphobenzolsäure sich ableitende Säure bildet zerfliessliche Blätter. Es wurden das Barium-, Kalium-, Calcium-, Kupfer-, Blei-, Silbersalz und das Chlorür und das Amid dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1070.)

**H. Limpricht**, Derivate der *Orthoamidosulphobenzolsäure* (γ-Amidosulphobenzolsäure). Diese Säure lässt sich nur mit grossem Zeitverluste in grösserer Menge gewinnen. Vf. hat bis jetzt nur ein Derivat derselben, nämlich die *Orthochlorsulphobenzolsäure* dargestellt, deren Chlorür ölförmig (?) ist und deren Amid mit dem Schmelzpunkt 182,5° aus Wasser in Nadeln, aus Weingeist in kleinen Tafeln krystallisirt. Die drei isomeren Chlorsulphobenzolsäuren sind mithin durch ihre Amide bestimmt charakterisirt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1071.)

**H. Limpricht, Mundelius** und **Borns**, Ueber die *isomeren Dibromsulphobenzolsäuren*. Zu den von L. beabsichtigten Arbeiten gehört auch eine Untersuchung der genannten Säuren. In den vorstehenden Artikeln sind schon Mittheilungen über einige Glieder dieser Gruppe gemacht. Vor Allem erschien es aber nöthig, die schon bekannte, aus Paradibrombenzol und Schwefelsäure entstehende eingehender zu untersuchen, was von M. und B. geschehen ist. *Dibromsulphobenzolsäure*, aus dem reinen Chlorür durch Erhitzen mit Wasser auf 120° gewonnen, bildet schöne farblose Nadeln. Die wasserhaltige Säure schmilzt gegen 100°, die wasserfreie bei 128°. Dargestellt wurden das Ammonium-, Kalium-, Barium-, Calcium-, Bleisalz, das Chlorür und das Amid, ferner das Nitroderivat und dessen Ammonium-, Kalium-, Bleisalz und Chlorür. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1071.)

**H. Limpricht** und **Borns**, Ueber *Bromamidosulphobenzolsäure*. Zur Gewinnung einer Dibromsulphobenzolsäure, in welcher die Stellung der beiden Atome Brom zu einander bekannt ist, hat Borns durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Metabromacetanilid eine Bromamidosulphobenzolsäure dargestellt, die aus heissem Wasser in schönen weissen Nadeln krystallisirt und deren Bariumsalz in perlmutterglänzenden Blättchen anschiesst. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1072.)

**V. Meyer** und **G. Ambühl**, Zur Kenntniss der *gemischten Azoverbindungen*. Das vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 486) dargestellte *Azonitroäthylphenyl* ist jetzt auf einfachere Weise gewonnen und näher untersucht worden. Die Substanz bildet eine wohlcharakterisirte Säure. Man stellte das Kalium-, Natrium-, Zink-, Blei- und Silbersalz dar. Da in allen diesen Substanzen 2 At. Wasserstoff durch Metall vertreten waren, so schien es, als müsse der Körper als eine zweibasische Säure betrachtet werden, was wegen der Structurformel



auffallend erschien. Die Vff. ziehen jedoch aus einer Untersuchung der betreffenden Isopropylverbindung die Schlussfolgerung, dass die Säure in der That nur ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthält, und dass jene Metallsalze als basisch aufgefasst werden müssen. Die Umsetzungen des Azonitroäthylphenyls haben die Vff. noch nicht eingehend untersucht. Zinn und Salzsäure geben leicht ein Reductionsproduct; auch Salzsäure allein wirkt schon auf den Körper ein, indem sich $^1/_3$ des Stickstoffgehaltes als Stickgas ausscheidet und eine farblose Base entsteht, deren salzsaures Salz, $C_6H_{10}N_2O_2Cl_2$(?), in Wasser und Weingeist löslich ist und sehr charakteristische Reactionen zeigt, aber leicht verharzt. Neben der Base scheint Essigsäure zu entstehen. Brom giebt mit Azonitroäthylphenyl eine schön krystallisirte Verbindung. Die Darstellung von *Azophenyläthyl*, $C_6H_5-N_2-C_2H_5$, aus Diazobenzolbromid und Zinkäthyl hat noch nicht gelingen wollen, da leicht Reactionen in ganz anderer Richtung eintreten. Die Vff. hoffen, dass es möglich sein wird, Azokörper aus Aminen und Dichloräthylamin, $N\overset{Cl_2}{C_2H_5}$, zu erhalten, welches mit Aethylamin die Verbindung, $C_2H_5-N=N-C_2H_5$, geben sollte. Sie beabsichtigen daher das Dichloräthylamin in den Kreis ihrer Untersuchungen zu ziehen und auch die

Einwirkung der Halogene auf Di- und Triäthylamin zu untersuchen. (Ber. Chem Ges. 8. 1073.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Pfeffer**, Ueber die Entstehung *hoher hydrostatischer Druckkräfte in Pflanzenzellen*. Bei seinen Untersuchungen über Reizbarkeit und über periodische Bewegungen der Blattorgane constatirte Vf. die Existenz von sehr hohen, mehrere Atmosphären erreichenden hydrostatischen Druckkräften in Pflanzenzellen. Das Zustandekommen dieser Druckkräfte bei nur geringer Concentration des flüssigen Zellinhaltes führt er zunächst aus theoretischen Gründen auf die Molecularbeschaffenheit des Primordialschlauches zurück, eine Folgerung, welche durch das Experiment vollkommen bestätigt wird. Mit Verengerung der Molecularzwischenräume steigt nämlich der Filtrationswiderstand und mit diesem der Druck, welcher auf endomotischem Wege zu Stande kommt. So ist auch mit Ferrocyankupfermembranen (Niederschlagmembranen), wenn diese in geeigneter Weise eine Widerlage finden, mit zweiprocentiger Rohrzuckerlösung eine Druckkraft von etwa zwei Atmosphären auf endosmotischem Wege zu erzielen. Der Filtrationswiderstand der Membran ist eine complexe, von mehreren Variabeln abhängige Grösse; mit jenem ändert sich aber der hydrostatische Druck; er sinkt z. B., wenn durch Erwärmung die Molecularzwischenräume sich erweitern. Durch diese und andere moleculare Aenderungen im Primordialschlauche kommen auch die von Beleuchtungs- u. Temperaturschwankungen abhängigen Druckänderungen zu Wege, welche die täglichen periodischen Bewegungen gewisser Blattorgane bewirken und ebenso sind die Reizbewegungen von plötzlichen, den Filtrationswiderstand des Primordialschlauches vorübergehend herabsetzenden Vorgängen abhängig. Es lassen sich diese Bewegungsvorgänge demgemäss auf Molecularvorgänge zurückführen. Die an den pflanzlichen Organen unmittelbar wahrnehmbaren Bewegungen sind natürlich immer nur die Resultirende aus allen den Anordnungen, welche unter den gegebenen Verhältnissen Platz griffen. (Tagebl. Naturf.-Vers. z. Graz 1875. 59.)

**Meusel**, Ueber *Nitritbildung durch Bakterien*. Das Vorhandensein der Nitrite in vielen Brunnenwässern schrieb man seither der Oxydation des Ammoniaks zu. Im Gegensatze hierzu constatirte Vf. in mehreren Fällen, dass die salpetrigsauren Verbindungen aus Nitraten entstehen und zwar durch Vermittlung der Bakterien. Beweisend hierfür war Nachstehendes: 1. Brunnenwasser (bakterienhaltig), welches kein Ammon, kein Nitrit frisch enthält, giebt nach viertägigem Stehen Reaction auf salpetrige Säure. Dabei waren Nitrate die einzige Stickstoffverbindung des frischen Wassers. 2. Salicylsäure, Carbolsäure, Benzoësäure, Alaun, Kochsalz, also gährungs- und fäulnisshemmende Körper verhindern oder verlangsamen diese Bildung der Nitrite. 3. Während Leitungswasser mit reinen Nitraten in Gegenwart von Bakterien die Nitritbildung nicht zeigt, tritt dieselbe auf (nach 2—14 Tagen), wenn man noch Kohlenhydrate zusetzt; z. B. die Zuckerarten (Traubenzucker p. ex.), Gummi, Dextrin, Cellulose, Stärke. Auch einige andere Kohlenstoffverbindungen erzeugen, wenn auch schwach und spät, Nitrite aus Alkalinitraten. Auch diese Zersetzungen in den künstlichen Gemischen heben fäulnisshemmende Körper fast auf. 4. Frisches destillirtes Wasser mit Zucker und Salpeter gekocht u. kochend eingeschmolzen, zeigt selbst nach wochenlangem Stehen keine Nitrite, weil keine Fäulniss eintreten kann ohne Bakterien. Auch faulende Eiweisskörper geben, mit Nitraten zusammengebracht, Nitrite. — Also, erst wenn wir die salpetrige Säure als directes Fäulnissproduct ansehen, erhalten wir ein richtiges Bild von den Vorgängen der Fäulniss in unseren salpeterreichen Brunnen. Die Zersetzung der Cellulose durch Bakterien in Gegenwart von Nitraten weist uns darauf hin, dass der Salpeter nicht nur directer Nährstoff für die Pflanze ist, sondern noch durch seinen Sauerstoffgehalt eine wichtige Function auf dem Acker verrichtet. Der beschriebene Zersetzungsvorgang ist ein weit verbreiteter und namentlich die Pflanzenfäulniss wie mancher andere Vorgang in Fabriken wird dadurch erhellt. An und für sich sind doch die Alkalinitrate gar nicht so leicht reducirbar, wenn nun die Mikrozoen trotzdem den gebundenen Sauerstoff derselben zur Oxydation verwenden, so liegt ein wichtiger Schwerpunkt der Bakterienthätigkeit in der durch sie bewirkten Oxydation einerseits und der Entsauerstoffung durch dieselben andererseits.

Diese Thatsache wird vielleicht der Medicin zu einem Wegweiser für eine neue Art der Bekämpfung von Krankheiten, die mit bakterienartigen Organismen zusammenhängen (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Graz 1875. 55.)

**Ad. Mayer**, Ueber *Sauerstoffabscheidung aus Pflanzentheilen* bei Abwesenheit von Kohlensäure. (Ber. Chem. Ges. 8. 1088.)

**M. Mercadante**, Vegetationsversuche mit Oxalis acetosella und Rumexarten. Vf. liess die Pflanzen in Schwefel wachsen, welcher frei von Kalisalzen war und etwa 11 p. m. Eisenoxyd nebst verschiedenen Nitraten, Phosphaten, Sulphaten und Silicaten von Natron, Kalk und Magnesia enthielt. Die Pflanzen gelangten nicht zur Fructification. Der Saft enthielt nur etwa den achten Theil an freier Säure gegenüber dem Safte normal gewachsener

Pflanzen. Die Säure bestand gleichwohl aus Oxalsäure, aber neben Weinsäure, beide an Kalk gebunden. Stärkemehl und Zucker zeigten sich bedeutend vermindert und ersteres zuweilen gar nicht vorhanden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1200.)

**Th. Husemann**, Ueber zwei *neue giftige Substanzen*. Zugleich ein Beitrag zur Würdigung verschiedener moderner Gesetze über die Wirkung der Gifte. (Arch. Pharm. [3] **7**. 228.)

**G. C. Wittstein, C. Harz** und **v. Gietl**, Pharmakognostisch-anatomische, chemische und medicinische Untersuchung der *Cotorinde*. (Arch. Pharm. [3] **7**. 213.)

**A. Martin, C. Ruge** und **R. Biedermann**, Untersuchung des *Harns Neugeborener*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1184.)

**Fr. Goppelsröder**, *Zusammensetzung einiger Baseler Biere*. Im Auftrage der Sanitätsbehörde hat Vf. im J. 1869 eine Untersuchung mehrerer in Basel gebrauter Biere ausgeführt. Er veröffentlicht die Resultate, da in den verschiedensten Ländern der Controle der Nahrungsmittel immer mehr Aufmerksamkeit geschenkt wird und somit auch derartige, an sich zunächst nur locale Bedeutung habende Untersuchungen ein allgemeineres Interesse gewinnen.

| Name der Brauerei | Biersorte | Spec. Gew. bei 15° | Gewicht in Procenten ausgedrückt: Kohlensäure | Alkohol | Gesammtmenge der festen Bestandtheile | Salze | Phosphors. | Traubenzucker (Glukose) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Brändlin | Lagerbier | 1,0118 | 0,262 | 3,16 | 4,874 | 0,222 | 0,024 | 0,801 |
| Desgl. | Lagerbier | 1,0102 | 0,217 | 3,54 | 4,302 | 0,195 | 0,026 | 0,934 |
| Desgl. | Pale-Ale | 1,012 | 0,205 | 3,23 | 5,019 | 0,205 | 0,028 | 1,001 |
| Desgl. | Pale-Ale | 1,0137 | 0,261 | 3,51 | 5,265 | 0,223 | 0,026 | 0,931 |
| Burgvogtei | — | 1,0123 | 0,195 | 3,71 | 6,254 | 0,232 | 0,032 | 0,994 |
| Cardinal | — | 1,0157 | 0,269 | 4,30 | 4,003 | 0,224 | 0,037 | 0,990 |
| Dietrich | — | 1,0157 | 0,185 | 4,30 | 6,071 | 0,246 | 0,032 | 1,158 |
| Gessler | — | 1,0157 | 0,228 | 4,00 | 6,350 | 0,207 | 0,035 | 0,850 |
| Glock | — | 1,0177 | 0,207 | 4,05 | 6,725 | 0,244 | 0,030 | 0,102 |
| Hoch, zum Pflug | — | 1,0181 | 0,181 | 4,28 | 7,131 | 0,261 | 0,036 | 1,015 |
| Fritz Merian, Steinenvorstadt | — | 1,0161 | 0,305 | 4,13 | 6,509 | 0,245 | 0,037 | 0,887 |
| Thoma | Schenkbier | 1,0166 | 0,203 | 4,78 | 6,013 | 0,187 | 0,026 | 1,749 |
| Desgl. | Weizendoppelbier | 1,017 | 0,225 | 5,93 | 6,888 | 0,252 | 0,030 | 1,416 |
| Desgl. | Lagerbier (Keller III) | 1,0152 | 0,260 | 4,41 | 6,735 | 0,210 | 0,028 | 0,977 |
| Desgl. | Lagerbier (Keller IV) | 1,014 | 0,260 | 4,87 | 6,285 | 0,208 | 0,028 | 1,100 |
| Füglistaller, zum Warteck | — | 1,012 | 0,201 | 3,72 | 5,457 | 0,200 | 0,031 | 1,075 |
| Wohnlich | — | 1,0186 | 0,165 | 4,24 | 6,221 | 0,286 | 0,034 | 1,033 |

Die Menge der Kohlensäure ist bei den verschiedenen Biersorten eine sehr wechselnde; bei den Baseler Bieren schwankte dieselbe innerhalb enger normaler Grenzen. Der bei verschiedenen Biersorten zwischen 2 und 8 p. c. schwankende Alkoholgehalt, welcher von der Menge und Güte des zur Fabrication verwendeten Malzes und von der Leitung der Gährung abhängt, war ein vollständig normaler. Dasselbe gilt von den festen Bestandtheilen. Die Menge der Mineralbestandtheile war auch vollständig normal; sie schwankte zwischen 3,1 und 4,59 p. c. Ganz besonders wichtig ist die Menge der in der Asche des Bierrückstandes enthaltenen Phosphorsäure, denn sie giebt Aufschluss über etwaige Substituirung von Zuckersyrup an die Stelle von Malz, wenn dieselbe nämlich in grösserem Maassstabe geschieht und nicht etwa zur Deckung des Ausfalles an Phosphaten solche hinzugesetzt worden sind. Die Menge der in den obigen Bieren gefundenen Phosphorsäure war eine vollständig normale. Hopfensurrogate konnten keine nachgewiesen werden. (Pol. Journ. **217**. 328.)

## 7. Analytische Chemie.

**S. Kern**, Ueber die *Bestimmung des Mangans im Spiegeleisen, Stabeisen und Stahl* für technische Zwecke. 1 Grm des zu untersuchenden Metalls wird in 30 C.-C. Chlorwasserstoffsäure gelöst, wenn nöthig filtrirt auf die Hälfte des Volumens eingedampft (zur Ab-

scheidung der Kieselsäure), filtrirt und das Filtrat mit überschüssiger Kalilauge versetzt. Hierdurch bleibt Thonerde, wenn sie vorhanden ist, gelöst, während ein gemischter Niederschlag von Eisenoxydul und Manganoxydul (beide oxydhaltig) entsteht. Dieser wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und dann in einem Glasrohre im Wasserstoffstrome erhitzt. Das feinpulverige Reductionsproduct bringt man dann mittels Petroleum, welches man zuvor, um etwaigen absorbirten Sauerstoff zu verjagen, erhitzt hatte, in eine Schale, zieht das Eisen mit dem Magnete aus, sammelt das zurückbleibende Manganoxydul und glüht dasselbe schliesslich, um es in $Mn_3O_4$ zu verwandeln. Vf. hält diese Methode für hinreichend genau, um bei technischen Untersuchungen Anwendung finden zu können. (Chem N. **32**. 100.)

**F. Selmi** empfiehlt als *Reagentien auf Alkaloide* Jod in Jodwasserstoff, Goldbromid, Natriumgoldhyposulphit, ferner als Reagentien mit allmälig gesteigerter Oxydationswirkung: Kaliumgoldjodid, Kaliumplatinjodid, Bleitetrachlorid (s. Schiff S. 675) und Mangansuperoxydhydrat in Schwefelsäure. Er benutzt diese Reagentien in systematischer Folge zur Unterscheidung von Nicotin und Coniin einiger Opiumalkaloide, von Methylamin, Trimethylamin und Propylamin, zur Erkennung von Solanin, Solanidin, Brucin etc. (Ber Chem. Ges. **8**. 1197.)

## 8. Technische Chemie.

**Johnston**, Neue *Luftcompressionsmaschine*. Dieselbe hat den Zweck, mit geringem Kostenaufwande einen beliebigen Grad der Luftverdichtung zu erreichen und ein ununterbrochenes Ausströmen comprimirter Luft mit einer bestimmten Pressung herbeizuführen. Sie besteht aus einer Reihe cylindrischer, unter sich paralleler Kammern. Diese sind so aneinander befestigt, dass sie nur eine Maschine bilden und erhalten eine schwingende Bewegung um eine gemeinschaftliche Achse. Die Kammern haben einen regelmässig abnehmenden Fassungsraum; durch ein röhrenförmiges Ventil communiciren sie unter sich und mit der Atmosphäre. Wenn die Maschine mit Wasser angefüllt und in Bewegung gesetzt ist, so wirkt das Wasser in jeder Kammer wie ein Kolben, stösst die Luft vorwärts und zwingt sie in die nächste Kammer von geringerer Fassung zu treten, und so fort bis in die letzte und kleinste der Reihe. Dieser neue Luftcompressor ist von einfacher Construction und grossem Nutzeffecte. Die Reibungen sind so gering, dass die Kraftverluste praktisch ohne Folgen sind. E. Rigo beschreibt den Apparat unter Beifügung von Abbildungen. (Oest. Ztschr. **23**. 3; B.- u. Hüttenm.-Z. **34**. 317.)

**Jenny**, *Türkischrothfärberei*. Forts. (Must.-Z. **24**. 266. 274. 282.)

**Fr. Bode**, A. de Hemptinne's neue Methode der *Schwefelsäurefabrication*. Diese neue Methode, welche bereits in mehreren Ländern patentirt ist, behält das alte Princip bei, nämlich Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure durch Salpetersäure oder Abkömmlinge derselben bei Gegenwart von Wasserdampf. Aber sie geht darauf hinaus, die Menge des Bleikammerraumes zu vermindern, welche man nach der bisher üblichen Fabricationsmethode für eine bestimmte, in einer gewissen Zeit zu producirende Säuremenge erforderlich hatte. Vf. giebt einen geschichtlichen Ueberblick über frühere auf dasselbe Ziel gerichtete Bestrebungen und beschreibt dann das Verfahren unter Zugrundelegung von Abbildungen in allen seinen Einzelheiten. (Pol. J. **217**. 300.)

**E. Heurteau**, Ueber einen in den Münzen zu Sydney und Melbourne üblichen *Reinigungsprocess von silberhaltigem Golde mittels Chlors*. Ueber dieses von Miller angegebene Verfahren wurde bereits vor längerer Zeit (C.-Bl. 1870. 238) berichtet. Es hat seitdem von dem Erfinder in Melbourne die grösstmöglichste Vervollkommnung erfahren. Vf. giebt eine ausführliche Beschreibung derselben, und zwar erörtert er zunächst das Princip der Methode, bespricht sodann die Trennung des Goldes und Silbers durch Chlor, ferner die Reinigung des dabei erhaltenen Chlorsilbers, die Präcipitation des metallischen Silbers und die Behandlung der Rückstände. (B.- u. Hüttenm.-Z. **34**. 315.)

# Untersuchungen über die Eiweisskörper

## Dritte Abhandlung

von

P. Schützenberger.

Ich beabsichtige in der vorliegenden Abhandlung die Zahlenresultate und analytischen Daten zusammenzustellen, welche mich zu den in der zweiten Abhandlung mitgetheilten allgemeinen Resultaten geführt haben; daran gedenke ich neue Beobachtungen zu knüpfen, die sich auf die von dem Albumin verschiedenen Proteïnsubstanzen beziehen. Endlich will ich diese Resultate einer Discussion unterwerfen, um zu einer möglichst sicheren Vorstellung über die Constitution der albuminartigen Körper zu gelangen.

Die Reaction, welche als Ausgangspunkt der ganzen Untersuchung diente, ist bereits früher beschrieben. Sie besteht in der Erhitzung der Eiweisskörper mit Barythydrat.

Die Versuchsbedingungen sind folgende:

1. Mengenverhältnisse: Bei 100° getrocknete Eiweisssubstanz 1 Theil
   Krystallisirtes Barythydrat . . . . . 3 „
   Wasser . . . . . 3—4 Thle.
2. Temperatur 160—200°.
3. Erhitzungsdauer 4—6 Tage, in einem hermetisch geschlossenen Gefässe von Gussstahl.

Nach der Abkühlung giesst man den Inhalt des Cylinders in einen Ballon und destillirt bis zum vollständigen Austreiben des freien Ammoniaks, welches man in einer Lösung von überschüssiger Salzsäure auffängt. Man filtrirt durch ein gewogenes Filter, wäscht den aus Bariumcarbonat und -oxalat bestehenden unlöslichen Niederschlag mit siedendem Wasser und wägt ihn. Die klare Flüssigkeit wird hierauf durch einen hinreichend lange fortgesetzten Kohlensäurestrom vollständig gefällt; man filtrirt, erhitzt das Filtrat zum Sieden, um in der Flüssigkeit gelöstes Bariumdicarbonat zu zerstören, filtrirt von Neuem, fällt genau mit verdünnter Schwefelsäure unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses sowohl an Schwefelsäure als an Baryt.

Das Bariumsulphat wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, gewogen, die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche keine mineralische Substanz mehr enthält, zur Trockne destillirt, das übergegangene Filtrat ein zweites Mal destillirt und darin die Essigsäure mit Normalnatron bestimmt. Der feste Rückstand, welcher alle festen organischen Substanzen, die bei der Spaltung des betreffenden Eiweisskörpers auftreten, enthält, soll hinfort mit dem Namen *Amidogemenge* bezeichnet werden; mit ihm werden folgende Arbeiten vorgenommen:

1. Eine Elementaranalyse (Bestimmung von C, H und N).

2. Eine Bestimmung seiner näheren Bestandtheile zugleich mit einer Elementaranalyse der letzteren.

3. Bestimmung des Tyrosins und, soweit es angeht, des Leucins, d. h. der beiden am wenigsten löslichen und am leichtesten krystallisirbaren Körper.

Der unlösliche Rückstand, welcher in dem Stahlcylinder nach dem Ueberhitzen zurückbleibt, enthält ein wenig Sulphit und wechselnde Mengen von Oxalat und Carbonat; wenn der Eiweisskörper nicht gehörig entfettet war, so kann sich darin auch eine Barytseife finden. Man wägt den Niederschlag, behandelt ihn mit verdünnter heisser Chlorwasserstoffsäure, welche ihn unter Brausen löst, filtrirt die Lösung, um einige Flocken brauner Substanz davon zu trennen, und fügt kaustisches

reines Ammoniak hinzu. Lässt man jetzt die Flüssigkeit 12 Stunden lang an einem warmen kohlensäurefreien Orte stehen, so scheidet sich der oxalsaure Baryt in Form eines körnigen krystallinischen Niederschlages ab, welchen man auf einem Filter sammelt und wägt. Ist die Menge des Oxalates sehr bedeutend, so dürfte das Resultat zutreffend sein; bei sehr geringen Mengen aber kann der Fehler, welcher durch gleichzeitige Fällung kleiner Mengen von Alkalierdphosphaten entsteht, beträchtlich werden; in diesem Falle kocht man das rohe Bariumoxalat mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, filtrirt, macht das Filtrat durch Essigsäure sauer, fällt durch Chlorcalcium und bestimmt die Oxalsäure in bekannter Weise.

Die von dem Bariumoxalate abgetrennte ammoniakalische Lösung wird durch kohlens. Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und gewogen. Er entspricht dem kohlensauren Baryt, der ursprünglich in dem gemischten Barytniederschlage enthalten war. Dieser Schluss ist allerdings nur dann richtig, wenn keine Barytseife vorhanden ist; von ihrer Gegenwart wird man durch das Auftreten einer kleinen Menge Fettsäure nach der Auflösung des Niederschlages in Salzsäure benachrichtigt, und man muss dann die Kohlensäure direct nach bekannten Methoden bestimmen.

Man erhält auf diese Weise eine Reihe von Angaben, welche zur Interpretation der Erscheinungen und der Bestimmung der Constitution der Eiweisskörper dienen können. Diese Angaben will ich Fundamentalangaben nennen. Es sind dies folgende:

1. Stickstoff abgeschieden, in Form von Ammoniak.

2. Gewicht des aus Carbonat, Oxalat und Sulphit bestehenden Barytniederschlages.

3. Gewichte des isolirten Bariumcarbonates und -oxalates, aus denen man die Kohlensäure und Oxalsäure berechnet.

4. Gewicht des durch Kohlensäure nicht fällbaren Baryts, welcher einer oder mehreren in dem Amidogemenge enthaltenen und mit Barium lösliche Salze bildenden starken Säuren entspricht (Essigsäure, Glutaminsäure etc.).

5. Elementarzusammensetzung des Amidogemenges, d. h. des complicirten Gemisches, welches man erhält, wenn man das Gesammtproduct der Barytspaltung von $NH_3$, $CO_2$, $C_2H_2O_4$, $C_2H_4O_2$ befreit. Diese Elementarzusammensetzung, verglichen mit der der ursprünglichen Substanz und in Verbindung mit den Bestimmungen des Ammoniaks, der Kohlensäure, der Oxalsäure und der Essigsäure bildet eine der wichtigsten Fundamentalangaben; sie gestattet den allgemeinen Charakter der durch Barythydrat bewerkstelligten Spaltung festzustellen.

6. Man muss hieraus die näheren Bestandtheile des Amidogemenges feststellen und, soweit es thunlich ist, die relativen Mengen derselben, besonders des Tyrosins und Leucins, bestimmen.

7. Von Nutzen ist es auch, die Menge Bromwasser von bekanntem Titer festzustellen, welche durch die wässerige Lösung eines bestimmten Theiles des Amidogemenges absorbirt wird. Man färbt zu diesem Zwecke die Flüssigkeit mit einer Lösung von Indigcarmin und fügt so lange Bromwasser, zuletzt tropfenweise, hinzu, bis der Indigo sich eben entfärbt. Die Amidolösung enthält eine kleine Menge eines Stoffes, welcher sich durch Bromwasser violetroth färbt, was die genaue Fixirung des Endpunktes einigermaassen erschwert; mit einiger Uebung aber kann man doch zu ganz gut übereinstimmenden Resultaten gelangen. Bei diesem Versuche scheidet sich, wenn man sich der Sättigungsgrenze nähert und wenn die Indigschwefelsäure sich zu entfärben beginnt, ein flockiger grauer Körper ab, dessen Gewicht im Verhältnisse zu der angewandten Substanz (ungefähr 2 p. c.) und zum verbrauchten Bromwasser nur gering ist.

Durch Vergleichung der für die verschiedenen Eiweisssubstanzen erhaltenen Re-

sultate gleicher Ordnung lassen sich die Unterschiede und die Analogien in der Constitution derselben erkennen.

*Erste Fundamentalangabe: Bestimmung des Stickstoffes in Form von Ammoniak.* Die Untersuchungen von NASSE haben gezeigt, dass die Proteïnsubstanzen bei der Behandlung mit Alkalien oder mit Baryt einen Theil ihres Stickstoffes in Form von Ammoniak entwickeln und dass die Menge des so abgeschiedenen Stickstoffes je nach der Natur der Eiweisskörper variirt. Er hat folgende Verhältnisse zwischen dem entwickelten und dem nicht abgeschiedenen Stickstoffe gefunden:

| | |
|---|---|
| Für Caseïn | 0,033 |
| Für Blutalbumin | 0,0889 |
| Für Kleber | 0,275 |

NASSE hat sich begnügt, die Eiweisskörper, nachdem sie vorher mit rauchender Chlorwasserstoffsäure behandelt waren, mit überschüssigem Baryt $2^1/_2$ Stunden lang zu kochen. Unter diesen Bedingungen ist es aber unmöglich, die Spaltung zu vollenden und constante Zahlen zu erhalten. Denn wenn man irgend eine Proteïnsubstanz mit Baryt und Wasser in einem offenen Gefässe erhitzt, so wird die Ammoniakentwickelung, die Anfangs sehr bedeutend ist, allmälig langsamer und zuletzt fast gleich Null. Als ich das Kochen 120 Stunden lang fortsetzte, erhielt ich für 100 Grm. getrockneten coagulirten Eiweisses 1,4 bis 2 Grm. Stickstoff in Form von Ammoniak. Die in 100 Grm. Albumin enthaltene Stickstoffmenge beträgt nun nach WURTZ 15,8 Grm.; es bleiben also 14,4 bis 13,8 Grm. darin. Das Verhältniss $\frac{1,4}{14,4} = 0,097$ nähert sich dem von NASSE gefundenen (0,0921), ist aber schon etwas höher; das andere $\frac{2}{13,8} = 0,145$ entfernt sich noch viel bedeutender von jenem.

Daraus folgt, dass die Resultate, die man durch $2^1/_2$ stündiges Kochen erhält, bezüglich der entwickelten Ammoniakmenge von keiner grossen Bedeutung sind. Die Abweichung in dem Verhältnisse des entbundenen zu dem nicht entbundenen Stickstoffe, besonders wenn man Caseïn und Kleber vergleicht, deutet mit Bestimmtheit auf beträchtliche Verschiedenheiten in der Constitution der betreffenden Eiweisskörper. Meine Untersuchungen bestätigen in dieser Hinsicht die von NASSE erhaltenen Resultate.

Wenn man die Proteïnsubstanz mit überschüssigem Barythydrat zwischen 150 und 200° in einem geschlossenen Gefässe erhitzt, so nimmt die Menge des entbundenen Ammoniaks erheblich zu; sie ist für dieselbe Substanz constant und nimmt nicht mehr zu, wenn man länger als 48 Stunden lang und über 150° (zwischen 150 und 200°) erhitzt, vorausgesetzt, dass man genug Baryt genommen hat.

Meine Versuche wurden in der Regel mit 100 Grm. trockner Proteïnsubstanz ausgeführt; die Gesammtmenge des abgeschiedenen Ammoniaks wurde dann in verdünnter Chlorwasserstoffs. überdestillirt und in $^1/_{10}$ der salzs. Lösung, entsprechend 10 Grm. Substanz, das Ammoniak mit Platinchlorid bestimmt. Unter diesen Bedingungen betrug das Ammoniumplatinchlorid im Mittel 6 Grm. Bei der Destillation der ammoniakalischen Barytlösung geht mit dem Wasser und Ammoniak zugleich eine geringe Menge eines farblosen flüchtigen Körpers über, dessen fauliger Geruch an den von Fäcalmassen oder in Zersetzung begriffener thierischer Substanzen erinnert. Die Chlorwasserstofflösung, Anfangs farblos, trübt sich bald und setzt röthlich braune Flocken ab. Dieser Körper, von dem ich einige Decigramme habe sammeln können, enthält Schwefel und muss in Folge einer Spaltung der farblosen, faulig riechenden, flüchtigen Substanz durch Salzsäure entstanden sein.

Die Entstehung dieses rothbraunen festen Körpers wird durch Erwärmen begünstigt, und in dem Maasse, wie er sich bildet, verschwindet auch der Geruch; ich kann nicht sagen, ob der Sauerstoff der Luft hierbei mitwirkt oder nicht. Dieser Punkt wird noch den Gegenstand einer genaueren Untersuchung bilden.

Folgendes sind die bei verschiedenen in der angegebenen Weise ausgeführten Versuchen erhaltenen Zahlen:

Stickstoff in Form von Ammoniak entbunden für 100 Grm. trockner Substanz.

I. — Coagulirtes Hühnereiweiss:

(Wenn nichts Näheres angegeben ist, so hat zu den Versuchen käufliches getrocknetes blätterförmiges Eiweiss gedient. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, mit Essigsäure versetzt und durch Erhitzen im Dampfbade coagulirt.)

1. Durch Sieden bei 100° 96—120 Stunden lang:

| | a | b | c | d |
|---|---|---|---|---|
| Stickstoff | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 Grm. |

2. Bei 160—200° 5 Tage lang:

| | e | f | g | h | i | j | k* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stickstoff | 4,1 | 4,1 | 4,06 | 3,95 | 3,81 | 3,67 | 3,46 Grm. |

II. — Andere Eiweisskörper erhitzt mit Baryt auf 160—200° 5 Tage lang; 100 Grm. Substanz.

| Blut-albumin | Caseïn | Fibrin aus Pferdeblut | Muskelfibrin Kalb | Kleber durch siedenden Alkohol erschöpft | Hemiproteïn |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,96 | 3,54 | 4,83 | 4,30 | 4,44 | 3,60 Grm. |

III. — Leimgebende Gewebe und Gelatine (100 Grm., 160—200°, 5 Tage). Osseïn und Gelatine wurden nur deshalb in den Kreis der Untersuchung gezogen, um ihre Zersetzungsproducte mit denen der eigentlichen Eiweisskörper zu vergleichen.

| | Osseïn | Gelatine |
|---|---|---|
| Stickstoff | 3,01 | 2,55 Grm. |

Man sieht aus diesen Versuchen: 1. dass die Menge des in Form von Ammoniak entbundenen Stickstoffes für eine und dieselbe Substanz constant ist, und 2. dass sie mit der Natur der Proteïnkörper variirt.

Man kann nach den bisherigen Versuchen die Eiweiskörper nach ihrem Verhalten zu Baryt in drei Kategorien bringen:

1. Blutfibrin, Muskelfibrin, vegetabilisches Fibrin (Kleber) 4,8 bis 4,3 p. c. Stickstoff liefernd.

2. Hühnereiweiss und Bluteiweiss 3,9 bis 4 p. c. Stickstoff liefernd.

3. Caseïn, Hemiproteïn, reines Albumin (nach Wurtz gereinigt) 3,5 bis 3,6 p. c. Stickstoff liefernd.

Eine vierte Kategorie würde noch Substanzen, wie Osseïn und Gelatine enthalten, welche sich von den eigentlichen Eiweisskörpern schon durch ihr ganzes Verhalten unterscheiden und nur 2,55 bis 3,0 Stickstoff geben.

---

* Hühnereiweiss nach dem Verfahren von Wurtz gereinigt.

*Zweite und dritte Fundamentalangabe: Gewicht des gemischten Barytniederschlages und Gewicht des Bariumcarbonates und -oxalates.*

Das Gewicht des in Wasser unlöslichen Niederschlages, der beim Erhitzen der Eiweisskörper mit Baryt entsteht, enthält die Barytsalze der Säuren, welche durch die Spaltung des Eiweisses und seiner Verwandten entstehen und mit Baryt unlösliche Salze bilden. Diese Säuren sind Kohlensäure, Oxalsäure, schweflige Säure und mitunter ein oder mehrere fette Säuren, wenn die benutzte Proteïnsubstanz nicht völlig frei von Fett war; man muss hierzu noch eine geringe Menge von Alkalierdphosphaten rechnen, sowie die Producte von der Zersetzung des Glases, wenn man das Kochen in Glasgefässen vorgenommen hatte. Aus dieser zusammengesetzten Natur des Niederschlages ergiebt sich, dass man keine sicheren Schlussfolgerungen aus der Vergleichung seines Gewichtes mit dem des entbundenen Ammoniaks ziehen kann.

Coagulirtes Hühnereiweiss gab bei 8 Versuchen (200°) Zahlen, die zwischen 28 und 30 Grm. variirten. Fibrin von Pferdeblut liefert 32 Grm., Albumin von Pferdeblut 30 Grm., Kleber mit Alkohol ausgekocht 25 Grm.

Wenn man die Zusammensetzung des Barytniederschlages von verschiedenen Eiweisskörpern (160—200°) genauer untersucht, so findet man, dass die Menge des oxalsauren Baryts für ein und dieselbe Substanz constant ist, aber mit der Natur der Substanz sich ändert.

I. Coagulirtes Hühnereiweiss. Einzelne Sorten käuflichen Hühnereiweisses gaben nur Spuren von Oxalat; ein anderes Hühnereiweiss, mit dem 5 Versuche ausgeführt wurden (Reihe A), gab:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Stickstoff | 3,81 | 3,67 | 3,75 | 4,06 | 3,95 |
| Gesammtniederschlag | 28 | 30,5 | 32 | 30,5 | 31 |

Dieser gemischte Niederschlag enthält für 30 Grm. im Mittel:

| | |
|---|---|
| Kohlensauren Baryt . . | 20 Grm. |
| Oxalsauren Baryt . . . | 5,7 „ |
| | 25,7 Grm. |

Eine dritte Eiweisssorte lieferte:

Versuch B:

| | |
|---|---|
| Stickstoff . . . . | 3,9 |
| Rohen Niederschlag . | 30 Grm. enthaltend: |
| Kohlensauren Baryt . . . . . | 14,5 |
| Oxalsauren Baryt . . . . . | 12,5 |
| | 27,0 |

Es folgt hieraus, dass zwar das Verhältniss zwischen dem entbundenen Stickstoff und dem rohen Niederschlage nahezu constant ist, dass aber letzterer sehr verschiedene Mengen Oxalat und Carbonat enthalten kann. Diese Erscheinungen erklären sich nur, wenn man annimmt, dass die Gruppe des Oxamids, $\frac{NH_2}{NH_2}\!>\!C_2O_2$, theilweise an die Stelle des Harnstoffs, $\frac{NH_2}{NH_2}\!>\!CO$, tritt, ähnlich wie in den Feldspathen die alkalischen Metalle sich auch in sehr verschiedenen Verhältnissen ersetzen können. Man kann auch die Existenz von zwei Albuminen annehmen: das eine vom Harnstoff, das andere vom Oxamid derivirend, welche im Eiweiss in verschiedenen Verhältnissen gemischt sind.

Das Verhältniss zwischen entbundenem Stickstoff und dem Gesammtgewichte

des Carbonates und Oxalates kommt dem sehr nahe, welches man erhalten müsste, wenn man annimmt, dass der entbundene Stickstoff von der Zersetzung des Harnstoffs oder des Oxamids herrührt.

So fand man bei den Versuchen I. bis V. (Reihe A):

| | | |
|---|---|---|
| Mittleres Gewicht des Stickstoffs . . . . | 3,8 | |
| „ „ „ Bariumcarbonates . . | 20,0 | |
| „ „ „ Bariumoxalates . . . | 5,7 | |
| Stickstoff aus dem Carbonat berechnet . . . . | | 2,84 |
| „ „ „ Oxalat „ . . . . | | 0,71 |
| Gesammtmenge des berechneten Stickstoffs . . . | | 3,55 |

eine Zahl, die von der gefundenen (3,8) nur um 0,25 differirt.

Versuch B:

| | |
|---|---|
| Stickstoff aus dem Carbonat berechnet . . . . . | 2,05 |
| „ „ „ Oxalat „ . . . . . | 1,55 |
| Gesammtmenge des berechneten Stickstoffs . . . | 3,60 |

welche Zahl um 0,3 von der gefundenen 3,90 abweicht.

(Schluss folgt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber den Deacon'schen Process der Chlorbereitung;** von Ernst Mylius. Ueber die Ausführung des Deacon'schen Processes, wie sie sich bisher in der technischen Praxis gestaltet hat, theilt Mylius in dem amtlichen Berichte über die Wiener Weltausstellung vom Jahre 1873 (1. Abth., Folgendes mit. Die zur Verwendung gelangende Salzsäure wird entweder in einem gewöhnlichen Sulphatofen aus Kochsalz und Schwefelsäure bereitet oder aus bereits condensirter wässeriger Salzsäure entwickelt. Letzteres soll in einem kleineren Betriebe vorzuziehen sein, da es auf diesem Wege leicht ist, einen Salzsäurestrom von stets gleicher Stärke zu erzeugen, während bekanntlich die Entwickelung der Salzsäure aus den Sulphatöfen anfänglich sehr rapide Statt findet, um später sehr träge zu werden. Im grösseren Betriebe lässt sich diesem Uebelstande leicht dadurch abhelfen, dass man mehrere Sulphatöfen der Reihe nach arbeiten lässt, so dass, wenn bei dem einen die Entwickelung nachlässt, die Thätigkeit des nächsten beginnt. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Gas wird sogleich mit einer Menge Luft gemischt, welche mehr Sauerstoff enthält, als hinreichend ist, alle entwickelte Salzsäure in Chlor zu verwandeln, und durch erhitzte U-förmige gusseiserne Röhren geleitet, welche ihm die für den Process erforderliche Temperatur mittheilen. Die Zusammensetzung des Gasgemenges kann jederzeit durch eine kleine Luftpumpe controlirt werden, welche mit jedem Kolbenhube ein bestimmtes Volum Gas durch eine mit Lackmus gefärbte titrirte Natronlauge presst. Aus den erhitzten Röhren tritt das Gasgemenge von oben in einen nahezu kubischen Thurm, dessen Höhlung mit Mauersteinen gitterförmig ausgesetzt, und dessen Wandung mit Feuerkanälen durchzogen ist, durch welche er auf bestimmter, dem Processe besonders günstiger Temperatur erhalten wird. Letztere wird hier, wie in allen übrigen Theilen des Apparates, durch Metallpyrometer controlirt. Der mit Mauersteinen ausgesetzte Thurm, der Regulator, dient dazu, aus dem Gasgemenge, falls es zu stark erhitzt sein sollte, den Wärmeüberschuss wegzunehmen, oder Wärme an dasselbe abzugeben, im Falle die erforderliche Temperatur noch nicht erreicht wäre. Uebrigens hält Deacon in neuester Zeit diesen Regulator für entbehrlich. Nachdem das Gemenge von Salzsäure und Luft den Regulator an dessen Basis verlassen hat, gelangt es in den Zersetzungsofen. Dieser besteht aus einem gusseisernen Kasten, in welchem sich neun in horizontaler Ebene geordnete Kammern befinden, deren jede in ihrem unteren Theile mit einem Roste, einem falschen Boden, versehen ist. Auf diesem Roste stehen in der ersten Kammer, auch wohl in der zweiten, vertical geordnet Drainröhren, welche in eine heisse concentrirte Auflösung von 2 Mol. Kupfersulphat und 3 Mol. Natriumsulphat getaucht und dann getrocknet worden sind. Die übrigen Kammern sind mit Ziegelstücken oder kleinen Thonkugeln (von 1,5 Cmtr. Durchmesser) gefüllt, welche eine gleiche Behandlung mit Kupfervitriol und Glaubersalz erfahren haben. Der ganze Ofen ist mit einem Luftmantel, und dieser mit einem mit Feuerkanälen durchzogenen Mantel von Mauerwerk umgeben. Dies hat den Zweck, einen Theil der durch Strahlung verlore-

gehenden Wärme zurück zu halten. Ein anderer Theil derselben wird in dem Processe selbst durch Verbrennung der Salzsäure ersetzt. Die erwähnten vertical stehenden Röhren dienen dazu, einer Verstopfung des Apparates durch Eisenoxyd oder Eisenchlorid zu begegnen. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass, zumal bei Anwendung eiserner Entwickelungs- und Leitungsapparate für die Salzsäure, diese stets Eisenchlorid mit sich führt, von welchem sie auf keine Weise zu befreien ist, bevor sie den Zersetzungsofen betreten hat. In diesem setzt sich das mitgeführte Eisen entweder als Chlorid oder, falls die Chlorbildung bereits begonnen hat, d. h. sobald den Gasen Wasserdampf beigemengt ist, als pulverförmiges Eisenoxyd auf den Kupfersulphat ab. Dieser Eisenstaub nun fällt aus den verticalen Drainröhren durch den Rost in den darunter befindlichen Hohlraum, von wo er leicht entfernt werden kann. Es mag hier übrigens beiläufig erwähnt werden, dass DEACON, Privatmittheilung zufolge, in neuester Zeit die Scheidewände aus dem Zersetzungsofen herausgenommen hat, wodurch er ohne irgend welche Nachtheile eine leichtere Bewegung des Gasstromes erreicht. In einem in Betrieb befindlichen Deacon'schen Apparate, welchen der Verf. (in der Fabrik von KUNHEIM in Berlin) zu sehen Gelegenheit hatte, waren in der That die Scheidewände und auch die senkrecht stehenden Drainröhren weggelassen worden, ohne dass der Betrieb seit seinem Beginne (Mitte Februar 1874) irgend welche Störung erlitten hätte. Nachdem das Gasgemisch den Zersetzungsofen passirt hat, besteht es aus Chlor, Wasser, Stickstoff, überschüssigem Sauerstoff und unverbrannter Salzsäure. Letztere wird condensirt, indem man die Gase, deren Temperatur zuvor durch Luftkühlung erniedrigt worden ist, durch einen gewöhnlichen Salzsäure-Condensationsapparat, der mit verdünnter Salzsäure oder Wasser beschickt wird, leitet. Hierauf wird das Gas von dem mitgeführten Wasser durch einen mit Chlorcalcium beschickten Thurm oder besser einen Coakesthurm, in welchem Schwefelsäure niederfliesst, befreit u. ist damit zur Absorption in den Chlorkalkkammern fertig. Selbstverständlich ist ein Trockenapparat überflüssig, wenn eine wässerige Flüssigkeit mit Chlor gesättigt werden soll, wie es bei der Darstellung von chlorsaurem Kali der Fall ist. Für letzteren Zweck benutzt KUNHEIM das nach DEACON'S Methode gewonnene Chlor. Das Chlor wird hier von der Kalkmilch, welche es passirt, so vollständig absorbirt, dass in der dem Exhaustor entströmenden Luft nur Spuren davon enthalten sind. Der Zug in dem ganzen Apparate wird durch irgend eine Saugvorrichtung jenseits der Chlorkalkkammern bewirkt und mittels eines von HURTER construirten Anemometers gemessen. Dieses besteht aus einer U-förmigen Röhre von $^1/_8$ Zoll lichter Weite, deren Schenkel ungefähr 10 Zoll lang sind. Der eine Schenkel dieser Röhre steht mit dem Gasstrome in Communication, so dass der durch den Strom Statt findende Druck durch Verschiebung der in dem anderen Schenkel befindlichen Flüssigkeit (Aether) angezeigt wird. Die Röhre ist mit dem die Flüssigkeit enthaltenden Schenkel flach auf einer mit einer Scala versehenen schiefen Ebene befestigt, welche sich an einem mit einer Libelle versehenen Gestelle heben und senken lässt. Der Meniscus der Flüssigkeit ist dadurch auf eine lange Diagonale ausgedehnt, und die geringen verticalen Scalentheile sind zu langen horizontalen vergrössert. KUNHEIM bedient sich einer einfachen senkrecht stehenden, mit Aether gefüllten U-Röhre. Die grösste Schwierigkeit für die Praxis der Fabrication von Chlorkalk liegt bei dem Deacon'schen Chlorprocesse in dem enormen Gasvolumen, mit welchem operirt werden muss, u. demgemäss der Grösse, welche man den Chlorkalkkammern zu geben sich genöthigt sah. Allein auch diesen Hindernissen für die Einführung in die chemische Industrie hat DEACON entgegen zu treten gesucht. Er zwingt nämlich die Gase, ihren Lauf so zu nehmen, dass sie systematisch entchlort werden, indem er ihnen zuerst fast fertigen Chlorkalk, demnächst, je mehr sie ihr Chlor verlieren, immer weniger gesättigten Kalk darbietet, bis sie endlich über frisches Kalkhydrat hinweg vollständig ausgenutzt in die Atmosphäre treten. Die Apparate, durch welche er diese systematische Sättigung des Kalkes erreicht, sind von zweierlei Art. Erstens wendet er Kammern an, in denen der Kalk auf Hürden liegt, und welche so mit einander verbunden sind, dass der Chlorstrom sie sämmtlich nach einander durchstreicht. Sobald in der dem Entwickelungsapparate zunächst gelegenen Kammer der Kalk gesättigt ist, wird diese ausser Verbindung mit dem Chlorstrome gesetzt und tritt, mit frischem Kalk beschickt, an das Ende der Kette von Kammern, während unterdessen wieder fast gesättigter Kalk dem concentrirten Theile des Chlorstromes dargeboten wird. Die zweite Art der methodischen Sättigung ist die folgende, bei welcher das Princip des bewährten Kiesröstofens von HASENCLEVER und HELBIG zur Anwendung kommt. In einem Thurme befinden sich mehrere Etagen schräg liegender Schieferplatten, welche mit der Verticalen einen kleineren Winkel bilden, als die Aussenfläche aufgeschichteten Chlorkalks zu bilden im Stande ist. In jeder Etage schneidet die Richtung der Platten, welche unter sich parallel liegen, die Richtung der ebenfalls parallelen Platten in der nächst höheren und nächst niederen Etage. Dadurch kommen Zwischenräume zu Stande, welche im Zickzack von unten nach oben verlaufen. Am unteren Ende eines jeden dieser Zwischenräume befindet sich eine Schaufelwelle, durch deren Drehung die Geschwindigkeit eines über die Platten rutschenden Pulvers regulirt werden kann. In diesen Thurm nun wird von oben her mittels eines Trichters der Kalk geschüttet, welcher von Platte zu Platte rutscht, bis die Rollen ihn am Weiterfallen hindern. Da der fallende Kalk aber keinen so spitzen Winkel mit der Verticalen zu bilden vermag, wie die Platten, so füllt er die Zwischenräume zwischen denselben nicht völlig aus, sondern lässt in jedem Gliede des Zickzacks einen keilförmigen Raum, durch welchen nun die Gase von unten her von Etage zu Etage zu steigen gezwungen werden. Es tritt also, indem der Kalk sich in fortwährender, dem Strome entgegengesetzter Bewegung befindet, von oben her frischer Kalk in den Thurm, während aus dessen

unterem Theile gesättigter Chlorkalk abfliesst. Damit man etwaigen Störungen in der Bewegung des Kalkes begegnen könne, befinden sich an geeigneten Stellen des Thurmes mit Klappen versehene Oeffnungen. Uebrigens dürfte der ganze Apparat schwerlich Eingang in die Praxis finden, da der Chlorkalk wegen seiner Neigung zusammenzuballen auf einer schrägen Fläche nur träge abwärts gleitet, oftmalige Störungen also unausbleiblich wären. Den zuletzt beschriebenen Apparat, in geeigneter Weise modificirt, empfiehlt übrigens DEACON auch zur Darstellung von Glaubersalz aus verdünntem Chlor, schwefliger Säure, Wasserdampf und Kochsalz. Er lässt durch den für diesen Zweck stark erhitzten Thurm statt des Kalkes Kochsalz niedergleiten, welchem er ein Gemenge von verdünntem Chlor, schwefliger Säure und Wasserdampf entgegen führt. Die hierbei zurückgebildete Salzsäure wird condensirt und wieder zur Chlorbereitung verwendet, während die durch Oxydation der schwefligen Säure sich bildende Schwefelsäure das Kochsalz in Sulphat verwandelt. Man hat, als im Jahre 1859 der DEACON'sche Process auftauchte, dessen Anwendbarkeit in der Industrie vielfach bezweifelt und als Hauptschwierigkeiten für seine Ausführung die Unsicherheit in Bezug auf die fest zu haltende Temperatur, die grossen zu bewältigenden Gasmengen und den bedeutenden Kohlenverbrauch angeführt. Nachdem jedoch die ersten beiden Schwierigkeiten von dem Erfinder in der geschilderten Weise überwunden worden sind, scheint der Process sich in der Industrie immer mehr Geltung zu verschaffen. Wenigstens arbeiten im Augenblick in Grossbritannien bereits dreizehn, in Deutschland zwei Fabriken (Kunheim und die Rhenania in Stolberg bei Aachen versuchsweise) nach dem neuen Verfahren. Nach Mittheilungen DEACON's wird aus $1^1/_2$ Tonnen Kochsalz mit einem Aufwande von 1 Tonne Kohlenklein über 1 Tonne 35procentiger Chlorkalk gewonnen. Ein kleiner Theil der Salzsäure geht durch noch nicht vollkommen ermittelte Ursachen verloren, während der durch den Apparat unzersetzt hindurch gehende Antheil vollständig wieder gewonnen wird. (Pol. C.-Bl. **29**. 960.)

## Technische Notizen.

**Irisöl, Oleum Iridis Florentinae**, von H. HAGER. Das ätherische Irisöl, gewonnen durch Destillation mit Wasser aus dem Rhizom der Florentinischen Iris wurde vor ungefähr drei Decennien von VOGEL beobachtet, dann von DUMAS näher untersucht und mit der Formel $C_8H_{16}O_2$ oder $C_4H_8O$ belegt. Da das Irisöl bei gewöhnlicher Temperatur starr ist, so nannte man es Iriscampher. Man betrachtete es als das Oxyd des Stearoptens des Rosenöles, welchem Stearopten die Formel $C_4H_8$ zukommt. Heute hat das Irisöl ein praktisches Interesse erlangt, indem es in verkäuflichen Quantitäten dargestellt und wegen seines ungemein ausgiebigen Veilchengeruches als ein höchst werthvolles Parfüm geschätzt wird. 0,1 des Irisöles in 300,0—400,0 verdünntem Weingeist gelöst, giebt ein Extrait de violette, von welchem wenige Tropfen in ein Schnupftuch gegeben nach Verlauf einer Stunde den lieblichen Veilchengeruch entwickeln, welcher mehrere Tage anhält. Es ist also ein sehr billiges u. liebliches Parfüm. Bis vor Kurzem existirte eine Fabrik zu Paris, welche sich der mühsamen Darstellung des Irisöles unterzogen hatte. Diese Fabrik hat fallirt u. wird nun die Firma SCHIMMEL u. Co. zu Leipzig, wie aus dem Handelsberichte derselben zu ersehen ist, die Darstellung des Irisöles in grösserem Umfange übernehmen. Da die Ausbeute aus der Veilchenwurzel eine sehr geringe ist, so wird das Irisöl wohl einen hohen Preis behaupten, damit aber auch in zweiter Hand die Lust zur Fälschung anregen. Das Irisöl, welches Vf. einer Prüfung unterzog, war in der Fabrik der gedachten Firma SCH. u. Co. dargestellt, also echt und rein. Es bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine starre erbsengelbe, dem Unguentum basilicum der Pharmacopoea Germanica in Consistenz und Farbe ähnliche, auf Wasser schwimmende Substanz, welche bei 35 bis 40 C. zu einer braungelben, nicht völlig klaren Flüssigkeit schmilzt und bei ca. 28° wieder zu erstarren beginnt. 2 Tropfen des geschmolzenen Oeles u. 10—12 Tropfen 90 proc. Weingeist geben unter vorübergehender Vermittelung von gelinder Wärme eine klare gelbe Lösung, welche bei mittlerer Temperatur keine Ausscheidungen wahrnehmen liess. Bei einer Temperatur von ca. 35 C. giebt das Oel mit einem ca. 50 fachen Volum einer 10 proc. Aetzammonflüssigkeit eine weissliche trübe Mischung, welche beim gelinden Agitiren wie eine wässerige Seifenlösung schäumt. 3 Tropfen des Oeles und 20—25 Tropfen conc. Schwefelsäure liefern bei vorsichtiger Erwärmung bis auf 30° eine klare rothbraune Lösung, welche nach 10 Min. mit ca. 7 C.-C. 90 proc. Weingeist gemischt eine klare, Anfangs hell violette, allmälig dunkelviolet werdende Flüssigkeit darstellt. In Petroläther ist das Irisöl ziemlich klar löslich. Lässt man 2 Tropfen dieser Lösung auf einem Objectglase sich ausbreiten und einige Stunden abdunsten, so findet man bei 50—100 facher Vergrösserung farblose, scheinbar krystallinische, sich hier und da dendritisch verästelnde Gebilde, welche eine Disposition zur Krystallisation andeuten. Klarer ausgebildete Krystalle finden sich erst nach Verlauf eines Tages ein. Dieses optische Verhalten deutet an, dass das Irisöl aus zwei Substanzen besteht, von welchen die eine krystallisirt, die andere flüchtigere aber amorph ist. Bemerkenswerth wäre noch, dass das Irisöl einigermaassen der Carbolsäure ähnlich auf die Haut anästhesirend oder besser pergamentirend wirkt und dass das Extrait de violette in Wunden gebracht einen vorübergehenden schmerzhaften Entzündungszustand der Umgebung der Wunde zu veranlassen scheint. (Pharm. Centralh. **16**. 153.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 44. **Chemisches** 3. November 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Untersuchungen über die Eiweisskörper, dritte Abhandlg. von P. Schützenberger. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**E. Mach,** Ein neuer *Polarisationsapparat.* Mittels dieses Apparates können alle Erscheinungen des polarisirten Lichtes, welche mit den gewöhnlichen Polarisationsapparaten während einer vollen Umdrehung des Analyseurs nur hinter einander beobachtet werden, neben einander zu einem lehrreichen Gesammtbilde auf einem Schirme vereinigt dargestellt werden. Der Apparat ist von dem Mechaniker Albert in Frankfurt ausgeführt. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Graz 1875. 52.)

**L. Pfaundler,** Versuche über die *Temperatur der Wasserdämpfe*, welche sich aus siedenden Salzlösungen entwickeln. Vf. hält es nach seinen Versuchen nicht für unwahrscheinlich, dass diese Temperatur auch dann, wenn jede Abkühlung von Aussen vermieden wird, unter der der siedenden Flüssigkeit stehen bleibe. Zur Erklärung dieser Erscheinung schlägt er eine Hypothese vor, welche, auf die Anschauungen der dynamischen Gastheorie sich stützend, annimmt, dass in überhitztem Dampfe die Temperatur der einzelnen Moleküle von ihrer Mitteltemperatur so weit nach auf- und abwärts abweiche, dass ein Theil der Moleküle bis zur Condensation abgekühlt werde. Die so im Dampfe entstehenden Flüssigkeitspartikeln geben dann, wenn sie neuerdings zum Verdampfen gebracht werden, einen Dampf von der Temperatur der siedenden reinen Flüssigkeit, wodurch die Mitteltemperatur des Dampfstromes erniedrigt werden kann. Durch die Adhäsion dieser Flüssigkeitspartikelchen am Thermometergefässe erklärt sich das hartnäckige Feuchtwerden desselben, sowie überhaupt die von Magnus beobachtete und Vaporhäsion benannte Erscheinung, der gemäss feste Körper auch aus Dampf, der über den Condensationspunkt erhitzt ist, Flüssigkeit niederzuschlagen vermögen. (Tagebl. der Naturf.-Versamml. zu Graz 1875. 208.)

**H. Meidinger,** Die Fortschritte in der *künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis.* Zusammenfassende Darstellung der verschiedenen, hierzu angewendeten Methoden und Apparate: 1. Kälte durch *Auflösung* (Kältemischungen). a. Gefrierapparate älterer Construction für Conditoren; b. Eismaschinen des Vf's. für Mischen von zerschlagenem Eis mit Salzwasser (vergl. C.-Bl. 1872. 457); c. Haushaltungsapparate zur Kälteerzeugung durch Auflösung von Salzen (Salmiak, salpeters. Ammoniak etc.) in Wasser (z. B. die Apparate von S. Charles und von Toselli u. Co., beide bestehend aus doppelwandigen Gefässen, in deren Hohlraum das genannte Salzgemenge mit Wasser gebracht wird und bei denen die Lösung entweder durch Umrühren mittels eines Flügelapparates oder durch Umschwenken der pendelnd aufgehängten Maschine bewirkt wird. (Pol. J. 217. 471.)

**Reitlinger,** Ueber die *Beschleunigung der Verdunstung durch Elektricität.* (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Graz 1875. 208.)

**Al. Naumann,** Ueber die *Wärmecapacität der Gase*, insbesondere *des Quecksilberdampfes* (Ber. Chem. Ges. 8. 1063.)

## 4. Organische Chemie.

**Ed. Linnemann**, Beiträge zur Feststellung der *Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Akrylsäure. Umwandlung der Akrylsäure in Milchsäure.* Akrylsäure verbindet sich selbst bei anhaltendem Erhitzen auf hohe Temperaturen nicht mit Wasser, wohl aber vermag das akrylsaure Natron schon bei 100°C. in wässeriger Lösung die Elemente des Natronhydrates aufzunehmen, indem hierbei ohne Zweifel zuerst Dinatriumlactat entsteht, welches dann weiter in Natriumlactat übergeht. Die Umwandlung ist fast quantitativ, jedoch stellt das erhaltene Natriumlactat kein einheitliches Product dar, sondern ist ein Gemenge von hydrakryls. und äthylmilchsaurem Natron. Es entstehen hier also aus einer einheitlichen Muttersubstanz zwei Modificationen der Milchsäure und zwar schätzungsweise in gleicher Menge. Die Trennung beider Salze gelingt leicht durch Alkohol. Diese Umwandlung der Akrylsäure ist ein neuer Beweis für das Nichtvorhandensein der Methylgruppe in derselben. Die Formel der Akrylsäure ist jedenfalls mit der von Wislicenus aufgestellten identisch oder ähnlich. (Ber. Chem. Ges. 8. 1095.)

**Ed. Linnemann** und **C. Penl**, Die *Oxydationsproducte des Akroleïnbromids durch Salpetersäure.* Akroleïnbromid (welches Vff. genau beschreiben) wird durch Salpetersäure leicht oxydirt und zwar zu bromhaltigen organischen Säuren. Die Natur derselben ist verschieden, je nachdem man mit conc. Salpetersäure oder mit verdünnter in der Kälte arbeitet. In ersterem Falle sind die Producte Dibrompropionsäure oder Oxalsäure und Tribrompropionsäure; im letzteren Falle treten eine flüssige und eine feste krystallisirbare bromhaltige Säure auf; die flüssige Säure ist in Wasser schwer löslich, leichter in Schwefelkohlenstoff; die feste Säure ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, leicht löslich in Wasser und kann aus kochend bereiteten Chloroformlösungen beim Erkalten krystallisirt erhalten werden. Im Vacuum getrocknet schmilzt sie bei 98°C. und besitzt den Bromgehalt einer Dibrommilchsäure. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Ber. Chem. Ges. 8. 1097.)

**A. Steiner**, Ueber die Wirkung *des Phosphorwasserstoffes auf substituirte Essigsäurechloride.* Cloez erhielt durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Perchlorameisensäureäthyläther, welcher bekanntlich in der Wärme in Phosgengas und das Chlorid der Trichloressigsäure zerfällt, sowie auf letzteres Chlorid selbst eine Verbindung von der Formel $C_3Cl_3O.PH_2$. Vf. hat auf Veranlassung von Hofmann diese Versuche wiederholt u genau dieselben Erscheinungen beobachtet. — Die Umwandlung des Trichloracetylchlorids in Trichloracetylphosphid geht nicht mit der Leichtigkeit von Statten, welche den Uebergang in Trichloracetamid charakterisirt; nichts destoweniger schien diese Reaction den Weg anzudeuten, auch die übrigen Phosphide zu erzeugen. Das normale Acetylchlorid gab kein Phosphid, dagegen liessen sich die den anderen chlorirten Essigsäuren entsprechenden Phosphide darstellen. Vf. hat vorzugsweise das Monochloracetylphosphid studirt. Man erhält dasselbe leicht, wenn man einen trocknen Strom $PH_3$ so lange in das Chlorid leitet, als noch Gasblasen durch die Masse streichen können. Während dieser Zeit entwickelt sich fortwährend Salzsäure. Die etwas dunkel gefärbte halbfeste Masse wird mit kaltem Wasser in einem Mörser so lange durchknetet, bis dieselbe zu einem gleichmässigen gelblichweissen Pulver zerfallen ist. Dasselbe wird im luftleeren Raume getrocknet, in Aetheralkohol gelöst, filtrirt und die Lösung unter der Pumpe verdampft. Der Körper stellt ein weisses, etwas ins Gelbliche spielendes Pulver dar, welches in feuchtem Zustande langsam zu Chloressigsäure und Phosphorwasserstoff zersetzt wird. Die Analyse ergab die Formel $CH_2ClCOPH_2$. (Ber. Chem. Ges. 8. 1178.)

**A. Helms**, Ueber einige *Derivate der normalen Oenanthylsäure*: Bromönanthylsäure, Amidoönanthylsäure, Oxyönanthylsäure, Oxyönanthylsäuremethyläther, Oxyönanthylamid. (Ber. Chem. Ges. 8. 1167.)

**S. Cloez**, Ueber das *Fett in dem Samen des chinesischen Oelbaumes, Elaeococca vernicia.* (C. r. 81. 469.)

**S. Gabriel**, Notiz über *Ammelid und Melanurensäure.* (Ber. Chem. Ges. 8. 1165.)

**J. Riban**, Ueber die *isomeren Kohlenwasserstoffe der Terebenreihe.* (Ann. Chim. Phys. [5] 6. 5; s. die früheren Mittheil. des Vf's. über diesen Gegenstand.)

**C. Wachendorff**, Notiz über *nitrirte Benzylchloride.* Die bisherigen Untersuchungen über nitrirte Benzolverbindungen berühren alle nur die Parareihe. Vf. liess Chlor auf Orthonitrotoluol einwirken und erhielt bei 150—200° eine glatte Reaction. Das leicht flüssige Orthonitrotoluol verwandelte sich in ein schwer flüssiges, angenehm aromatisch riechendes, auf empfindliche Hautstellen brennend wirkendes gelbes Oel, das nach längerem Stehen zu einem Haufwerke von feinen Nadeln erstarrte. Die Analyse gab genau stimmende Zahlen für die Formel des *Orthonitrobenzylchlorid*, und die Wechselzersetzung mit essigsaurem Silber:

$$C_6H_4(NO_2)CH_2Cl + AgC_2C_2H_3 = C_6H_4(NO_2)CH_2.C_2O_2H_3 + AgCl$$

liess über die Natur der Krystallnadeln keinen Zweifel. — *Orthonitrobenzylchlorid* ist dem Chlorid sehr ähnlich und kann auf dieselbe Weise dargestellt werden. Das Brom schei-

sehr lose gebunden zu sein. Eine alkoholische Lösung des Bromids mit $AgNO_3$ gekocht scheidet sofort Bromsilber aus, während in der Kälte die Zersetzung langsamer von Statten geht: $C_6H_4(NO_2)CH_2Br + AgNO_3 = C_6H_4(NO_2)CH_2.NO_3 + AgBr$.
Das feste Nitrotoluol (Para) scheint derselben Reaction fähig zu sein und zu dem bekannten bei 71° schmelzenden Paranitrobenzylchlorid zu führen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1101.)

**C. Liebermann** und **O. Fischer**, Ueber *Chrysophansäure*. In seiner Arbeit über das Emodin (C.-Bl. 1875. 599) hat Liebermann bereits darauf hingewiesen, dass die Chrysophansäure höchst wahrscheinlich nicht wie bisher als ein Derivat des Anthracens, sondern des Methylanthracens zu betrachten sei. Die Vff. haben die Frage jetzt durch eingehende Versuche mit Sicherheit entschieden. Mittels der Zinkstaubreaction erhält man aus Chrysophansäure einen Kohlenwasserstoff, welcher dem aus Emodin in allen Stücken gleicht. Die Chrysophansäure ist demnach *Dioxymethylanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_4$, und nicht Dioxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_4$. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1102.)

**C. Liebermann** und **O. Fischer**, *Amide der Chrysophansäure*. Durch Erhitzen von Chrysophansäure mit wässerigem Ammoniak auf 150° in geschlossenen Röhren entsteht neben Chrysophansäureamid, $C_{14}H_5.CH_2(NH_2)(OH)O_2$ (und einer gleichzeitig auftretenden Ammoniakverbindung desselben) noch eine in langen, metallisch glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, welche als die Ammoniakverbindung eines dem Alizarinamid analogen Chrysophansäureimids, $C_{14}H_5CH_2(NH)O_2.NH_2$, erkannt wurde. Das freie Imid konnte nicht erhalten werden. Dagegen gelang es, die Ammoniakverbindung mit Essigsäureanhydrid durch Kochen am Rückflusskühler in ein acetylirtes Imid, $C_{14}H_5N(C_2H_3O)(CH_3)O_2$, umzuwandeln. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1105.)

**O. Gürcke**, Reindarstellung des *Bromacetanilids*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1114.)

**E. Nölting**, Ueber die *Umwandlung von Benzolsulphosäuren in Benzolcarbonsäuren*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1110; C.-Bl. 1875. 585.)

**C. Liebermann** und **Fr. Scheiding**, Ueber das *isomere β-Naphtylamin* Folgende Betrachtungen führten zur Darstellung dieses Körpers. In dem Bromacetnaphtalid stehen sowohl das Brom als die Acetamidgruppe in der α-Stellung, und nach den Erfahrungen am Nitroacetnaphtalid zu schliessen, wahrscheinlich in einem u. demselben Kerne, in welchem alsdann alle α-Stellungen besetzt sind. Verwandelt man Bromacet- in Bromnitroacetnaphtalid, so kann deshalb die eintretende Nitrogruppe nur die β-Stellung einnehmen, falls sie sich in den schon substituirten Kern begiebt, was wahrscheinlich ist. Wenn es nun gelingt, in dem Bromnitroacetnaphtalid alle Gruppen bis auf die Nitrogruppe durch Wasserstoff zu resubstituiren, so muss, obige Annahme einmal zugegeben, ein β, d. h. isomeres Nitronaphtalin oder bei dessen Reduction ein isomeres Naphtylamin entstehen. Obwohl die Durchführung dieses Gedankens nicht ohne praktische Schwierigkeiten gewesen ist, so haben die Vff. doch das vorgesteckte Ziel erreicht und das erwartete Resultat wirklich erhalten. Das *β-Naphtylamin*, $C_{10}H_7NH_2$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Plättchen, die bei 112° schmelzen, reagirt nicht gegen Lackmuspapier, ist leicht löslich in kalter verdünnter Salzsäure; beim Abkühlen warmer concentrirter Lösungen fällt das salzsaure Salz in Blättern aus. Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Blättchen. Aus den Salzen fällt Ammoniak die Base, deren wässerige Lösungen im Gegensatze zu den nicht fluorescirenden Salzlösungen stark blau fluoresciren. Die Acetverbindung krystallisirt aus kochendem Wasser in lang gestreckten, benzoësäureähnlichen, glänzenden Blättern, die bei 132° schmelzen. Das β-Naphtylamin zeigt nicht den charakteristischen Geruch des gewöhnlichen. Während letzteres mit Eisenchlorid, Chromsäure, Chlorkalk, salpetrigsäurehaltigem Alkohol und wenig Salzsäure die bekannten Fällungen und Farbenreactionen giebt, zeigt β-Naphtylamin diese Erscheinungen nicht. Genau so verhält sich *β*-Naphtol dem α-Naphtol gegenüber. Auch der Schmelzpunktsunterschied zwischen β- und α-Naphtylamin liegt in derselben Richtung wie der zwischen β- und α-Naphtol. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1108.)

**Ferd. Tiemann**, Ueber eine *synthetische Bildungsweise des Vanillins* und einige durch Reduction des letzteren darstellbare Verbindungen (*Hydrovanilloin* und *Vanillylalkohol*). Vanillin ist der Aldehyd der Vanillinsäure; letztere ist Monomethylprotokatechusäure, wie Vf. bereits (C.-Bl. 1875. 391) angegeben und jetzt von Neuem bestätigt hat. Monomethylprotokatechusäure findet sich aber unter den Zersetzungsproducten, welche die Dimethylprotokatechusäure bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 130—140° liefert. Dimethylprotokatechusäure kann aus Protokatechusäure, diese aus Paroxybenzoësäure und letztere endlich aus Phenolkalium und Kohlensäure aufgebaut werden. In dieser Reihe fehlte bis jetzt nur noch die Rückwärtsverwandlung der Vanillinsäure in Vanillinaldehyd, eine Reaction, welche Vf. jetzt ausgeführt hat, indem er vanillinsaures und ameisensaures Calcium trocken destillirte.

*Hydrovanilloin*, $C_{16}H_{18}O_6$, eine Verbindung von 2 Mol. Vanillin und 2 At. Wasserstoff, zu dem Vanillin in demselben Verhältnisse stehend, wie Hydrobenzoin zu Benzaldehyd, wurde durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe auf Vanillin gewonnen. Es bildet weisse prismatische Krystalle, ist unlöslich in Aether und nahezu unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser u. siedendem Alkohol, leicht löslich in verdünnter

Kali- und Natronlauge, schwieriger in Ammoniak; schmilzt bei 222—225° (uncorr.) unter Bräunung und Zersetzung; nimmt in Berührung mit conc. Schwefelsäure eine glänzend grüne Farbe an und wird darauf zu einer rothvioletten Flüssigkeit gelöst.

*Vanillylalkohol* entsteht zu gleicher Zeit mit dem vorigen und wird aus der Flüssigkeit gewonnen, welche von den Hydrovanilloinkrystallen abgegossen ist. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1123.)

**Ferd. Tiemann,** Ueber *Coniferylalkohol*. Das bei der Einwirkung von Emulsin auf Coniferin neben Traubenzucker entstehende Spaltungsproduct, sowie *Aethyl-* und *Methylvanillin*. Das nach der Formel $C_{16}H_{22}O_8$ zusammengesetzte Coniferin (C.-Bl. 1874. 356) zerfällt bei der Einwirkung von Emulsin unter Wasseraufnahme in Traubenzucker und eine krystallisirte Verbindung, welche nach ihrer Bildungsweise und nach den bei der Analyse erhaltenen Zahlen die Formel $C_{10}H_{12}O_3$ hat. Ohne Zweifel hat dieses Spaltungsproduct einen Vanillinrest

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\O-\\O-\end{cases}$$

da es bei der Oxydation als einzige Zersetzungsproducte Vanillin und Essigsäure giebt. Die ursprüngliche Vermuthung des Vf's. aber, dass es Aethylvanillin, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)(COH)$ sei, hat sich nicht bestätigt. Es wurde nämlich *Aethylvanillin* direct dargestellt, indem man zuerst das Kaliumsalz des Vanillins darstellte, dieses dann mit Alkohol und überschüssigem Jodäthyl in das Aethylderivat umwandelte, welches sich in seinen äusseren Eigenschaften wie auch in seinem chemischen Verhalten durchaus verschieden von dem erwähnten Spaltungsproducte verhielt. Denn abgesehen von allen sonstigen Unterschieden liefert das Aethylvanillin mit oxydirenden Agentien *Aethylvanillinsäure*, während das Spaltungsproduct, wie erwähnt, Vanillin giebt. (Die Aethylvanillinsäure ist identisch mit der von Graebe u. Borgmann bei der Oxydation von Aethyleugenol erhaltenen und von Erlenmeyer und Wassermann näher untersuchten Aethylmethylprotocatechusäure. Auf Grund eingehender Betrachtungen kommt Vf. hiernach zu der Ansicht, dass das Spaltungsproduct die Formel

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\C_3H_4-OH\end{cases}$$

hat, und dass es demnach eine alkoholartige Verbindung ist, für welche er, um die Abstammung anzudeuten, den Namen Coniferylalkohol vorschlägt. Derselbe steht unzweifelhaft in naher Beziehung zum *Eugenol*, dessen Formel $C_6H_3(OCH_3)(OH)(C_3H_5)$ ist, welche sich demnach von jenem nur durch Ersetzung der Hydroxylgruppe durch H unterscheidet. Um hierfür Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde Coniferylalkohol mit Wasser und Natriumamalgam behandelt, wobei man einen deutlichen Nelkenölgeruch wahrnahm. Denselben Geruch hat bereits Haarmann beim Eintragen von Coniferin in mit nicht zu wenig Wasser versetztes, eben zum Schmelzen erhitztes Kaliumhydrat bemerkt. Löst man die erkaltete Schmelze in Wasser und versetzt man diese oder die durch längeres Kochen des Coniferylalkohols mit Natriumamalgam und Wasser erhaltene Lösung mit Schwefelsäure, so scheiden sich neben harzigen Producten auch geringe Mengen eines Oeles von besonders charakteristischem Eugenolgeruch ab. Obgleich Vf. hieraus reines Eugenol nicht hat isoliren können, so weisen doch die angeführten Versuche auf die Zusammengehörigkeit von Eugenol und Coniferylalkohol hin.

*Methylvanillin* (Dimethylprotocatechualdehyd), $C_6H_3(OCH_3)_2(COH)$, wurde erhalten, indem man das Kaliumsalz des Vanillins mit Methyljodid und Methylalkohol am Rückflusskühler kochte. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1127.)

**Ferd. Tiemann** und **B. Mendelsohn,** Zur Kenntniss der *Bestandtheile des Holztheerkreosots*. Nach Marasse (C.-Bl. 1870, 311) finden sich in den bis 230° siedenden Antheilen des Holztheerkreosots Guajakol, Kreosol, Phenol und die Homologen desselben, Kresol und Phlorol. Phenol und Guajakol (Methylbrenzkatechin) sind gut charakterisirte Substanzen; das im Holztheer vorkommende Kresol ist, wie Marasse gezeigt hat, da durch Oxydation seines Methyläthers Anissäure entsteht, Parakresol (ebend. 313); über die Stellung dieser Verbindungen im chem. Systeme kann daher kein Zweifel obwalten. Dies ist nicht in gleicher Weise bei den Hauptbestandtheilen der um 220° siedenden Fraction *Kresol* und *Phlorol* der Fall. Ferner finden sich in den bis 230° siedenden Antheilen des Holztheerkreosots ausser den sauer reagirenden auch noch reichliche Mengen indifferenter Oele, welche bisher nie in den Kreis der Untersuchung gezogen worden sind. Die Vff. haben es unternommen, die chemische Natur der erwähnten Verbindungen aufzuklären.

In geeigneter Weise wurden die Antheile des Kreosots, welche das Kresol und Phlorol enthalten, abgeschieden, die alkoholische Lösung dieses Gemisches mit einem geringen Ueberschuss von Alkali versetzt auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten erhielt man einen Krystallbrei, der nur aus Kreosolkalium bestand. Dieses löste man in Methylalkohol und kochte die Lösung mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler, wodurch *Methylkreosol* als eine wasserhelle Flüssigkeit gewonnen wurde. Endlich wurde das Methylkreosol durch Erhitzen mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung oxydirt, wobei eine Säure entstand, die sich durch die Analyse sowie durch ihre Eigenschaften als *Dimethylprotokatechusäure* erwies. Hieraus ergiebt

sich, dass das Kreosol als ein Abkömmling der Protokatechusäure und zwar als ein methylirtes Methylbrenzkatechin oder Homoguajakol aufzufassen ist. (Schon früher hat man das Kreosol so aufgefasst, ohne jedoch vorher entschieden zu haben, dass dasselbe in der That ein methylirtes Methylbrenzkatechin und nicht ein methylirtes Methylresorcin oder Methylhydrochinon ist.) Aus den indifferenten Oelen des Holztheerkreosots wurde, nach der Entfernung aller phenolartigen Körper, durch fractionirte Destillation ein zwischen 214—218° siedendes Oel isolirt, welches, da es bei der Oxydation in Dimethylprotokatechusäure überging, unschwer als *Methylkreosol* od. *Dimethylhomobrenzkatechin* erkannt wurde. In diesen Oelen sind ausserdem noch niedriger und namentlich auch höher, bis 250° siedende Verbindungen, wahrscheinlich neutrale Methyläther von Guajakol, Phlorol und von Homologen des Kreosols enthalten. Die Vff. werden diese Untersuchungen fortsetzen und hoffen auch über das Phlorol weitere Mittheilungen machen zu können. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1136.)

**Ferd. Tiemann** u. **Nagajosi Nagai**, Ueber die Einwirkung von *Essigsäureanhydrid auf Coniferin* und einige Derivate desselben: Tetracetoconiferin, Tetracetozuckervanillinsäure, Acetovanillinsäure, Essigsäure-Acetovanillinaldehyd (Ber. Chem. Ges. **8**. 1140.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**J. v. Fodor**, Experimentelle Untersuchungen über *Boden- und Bodengase*. Um die natürliche Schichtung des Bodens möglichst ungeändert zu lassen, trieb Vf. eiserne Röhren bis zur gewünschten Tiefe ein, und sog aus diesen die Grundluft auf, und zwar nur in geringen, eben zur Analyse ausreichenden Mengen, um nicht die Grundluft aus entfernteren Theilen des Bodens zu aspiriren. Vf. untersuchte so in Klausenburg auf 4 Stationen: im Hofe des Universitätsgebäudes, im Universitätskeller, im Spitalhofe, und an einer Berglehne oberhalb der Stadt, in Tiefen von 1 und 2 Mtr., auf der ersten Station auch in 4 Mtrn. (Daselbst zeigte sich der grösste Gehalt an Kohlensäure in der Bodenluft, der überhaupt gefunden wurde, im Betrage von 143 p. M.) Vergleiche mit den Resultaten anderer Beobachter beweisen, dass verschiedene Städte und auch dieselbe Stadt an verschiedenen Orten eine sehr verschieden zusammengesetzte Bodenluft besitzen. — Die Sauerstoffbestimmungen der Bodenluft ergaben, dass die Volumprocente desselben mit den Volumprocenten der gleichzeitig nachgewiesenen Kohlensäure zusammen im Mittel = 20,87 waren. Dies erlaubt den Schluss, dass die Kohlensäure im Boden durch die Oxydation der kohlenstoffhaltigen organischen Verunreinigungstoffe entsteht. Die geologische und chemische Untersuchung des Bodens in den verschiedenen Tiefen der einzelnen Stationen zeigte, dass die grössten Mengen von Kohlensäure nicht dort gefunden werden, wo der Boden am meisten durch organische Substanzen verunreinigt ist; mithin giebt die Kohlensäure kein Kriterium ab zur Beurtheilung des Grades der Verunreinigung des Bodens. Die Menge der Kohlensäure ist in erster Reihe durch die Permeabilität des Bodens für Luft bedingt. Diese Menge nimmt in der Tiefe zu; denn in dem Grade als die Mächtigkeit der Schichte wächst, welche die Luft durchdringt, verlangsamt sich ihre Bewegung und es häuft sich in Folge der ununterbrochen vor sich gehenden Oxydation die Kohlensäure an. — Der Feuchtigkeitsgehalt des Bodens kann nach Vf. als wesentlicher Factor bei den Verschiedenheiten in der Kohlensäuremenge nicht in Betracht kommen. Auf die täglichen Schwankungen dieser Menge — sie ist in einer Tiefe von 4 Mtrn. noch bedeutend — hat der Barometerstand einen unverkennbaren Einfluss. Eine Vergleichung der Curven zeigt, dass im Allgemeinen das Fallen des Barometers mit einer Steigerung der Kohlensäuremenge, also mit einer aufwärts gerichteten Bewegung der Bodenluft zusammenfällt; das Steigen des Barometers aber gewöhnlich mit einer entgegengesetzten Bewegung. Zur Untersuchung der Bodenluftströmungen in horizontaler und verticaler Richtung, sowie in den Zwischenrichtungen räth Vf. an, Kohlenoxydgas in den Boden zu bringen und an verschiedenen Punkten in der Umgebung Luft durch Palladiumchlorür hindurch zu aspiriren. Von wahrnehmbarem Einflusse auf die Bewegung der Bodenluft sind: die Schwankungen des Luftdruckes, die Winde, deren Richtung und der Regen. — Die Bodenluft erhebt sich bei ihren Strömungen auch über den Boden; die Luft in Gefässen, welche mit nach abwärts gekehrter Mündung sehr nahe dem Boden aufgestellt waren, zeigte vermehrten Kohlensäuregehalt; die Kohlensäure war des Nachts gewöhnlich noch reichlicher vorhanden als während des Tages. Dies deutet auf ein mächtiges Aufwärtsströmen der Bodenluft während der Nacht, welcher Umstand lebhaft an die bekannte Thatsache erinnert, dass die Malariakrankheiten durch Abend- und Nachtluft in hervorragender Weise befördert werden. Auf Grundlage der Untersuchungen über die aus dem Boden ausströmende Kohlensäure berechnet Vf., dass die Bodenluft in jedem Jahre eine Luftsäule von 159,5 Mtrn. mit dem gewöhnlichen Kohlensäuregehalt zu versehen im Stande ist. Die Kohlensäure der freien Luft stammt daher zum grössten Theil vom Boden her. — Die Untersuchung auf Ammoniak ergab in 100 Litrn. Bodenluft 0,000048 bis 82 Grm.; der Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft beträgt nach A. Smith im Innern von London 0,0000028 bis 0,000005 Grm. in 100 Litn. — Schwefelwasserstoff konnte

in der Bodenluft nicht nachgewiesen werden. Die Menge des Wasserdampfes wurde mittels Aspiration durch Chlorcalcium bestimmt; die dünne lange Chlorcalciumröhre wurde bis an das untere Ende der eisernen Bodenröhre hinabgelassen, damit sich die Dämpfe nicht an den Wänden der eisernen Röhre niederschlagen. Es wurden bisher nur wenige Versuche ausgeführt; dabei zeigte sich die Feuchtigkeit der Bodenluft Schwankungen unterworfen. Besonders regelmässig waren diese in 4 Mtrn. Tiefe; eine Steigerung an Feuchtigkeit scheint etwa 30 Tage nach ausgiebigem Regenfall einzutreten. — In der Bodentemperatur fand Vf. für verschiedene Tiefen an verschiedenen Stellen auffallendere Ungleichheiten, wie andere Beobachter. In der Tiefe von 1 Mtr. gab es im Laufe eines Jahres Schwankungen zwischen 0° und 18°, während die Temperatur des Bodens im Keller bei derselben Tiefe sich das ganze Jahr hindurch kaum um einige Grade änderte. (Med. C.-Bl. 1875. 683.)

## 7. Analytische Chemie.

**Fittbogen u. Haesselbarth,** Ueber *Bestimmungen der atmosphärischen Kohlensäure.* Dieselben wurden in der Zeit vom September 1874 bis incl. Aug. 1875 in Dahme ausgeführt. Die Methode war die Pettenkofer'sche u. zwar das aspiratorische Verfahren mit der Massgabe, dass jedesmal 30 Lit. Luft aus einer Höhe von 2,85 Mtr. über dem Erdboden an der Ostseite des Laboratoriums in einem Zeitraume von 5 Stunden durch die Absorptionsvorrichtung geleitet wurden. Die letztere bestand aus zwei Pettenkofer'schen Röhren, deren cylindrischer Theil eine Länge von 40 und einen Durchmesser von 1,2 Cmtr. hatte. Die erste dieser Röhren wurde mit 35, die zweite mit 30 C.-C. eines Barytwassers beschickt, welches doppelt so concentrirt war, wie die Oxalsäurelösung, von welcher 1 C.-C. = 1 Mgrm. Kohlensäure. Nach Beendigung jedes Versuches wurde der Inhalt beider Röhren in $^1/_8$ Liter-Kolben entleert, deren Luft durch Einhängen von Kalihydratstücken von Kohlensäure befreit war, hierauf mit frisch ausgekochtem Wasser nachgespült, bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Erkalten mit Portionen von 50 C.-C. = $^1/_{10}$ des ursprünglich angewandten Barytwassers die Titration zu wiederholten Malen vorgenommen. Als Indicator diente Rosolsäure. Die in der Regel während der Vormittagsstunden, einige Male auch am Nachmittag ausgeführten Bestimmungen lieferten folgende Resultate:

| Monat | 10,000 Vol. Luft von 0° C. bei 760 Mmtr. Barometerstand enthielten Vol. Kohlensäure | | |
|---|---|---|---|
| | Maximum | Minimum | Mittel |
| Januar | 3,65 | 2,87 | 3,26 |
| Februar | 3,89 | 2,83 | 3,22 |
| März | 4,17 | 3,04 | 3,41 |
| April | 3,95 | 2,70 | 3,43 |
| Mai | 3,67 | 2,87 | 3,29 |
| Juni | 3,72 | 2,98 | 3,31 |
| Juli | 3,73 | 2,88 | 3,31 |
| August | 3,76 | 3,05 | 3,40 |
| September | 4,14 | 2,89 | 3,41 |
| October | 3,83 | 2,93 | 3,34 |
| November | 3,80 | 3,12 | 3,43 |
| December | 3,57 | 2,95 | 3,25 |

Die aus 347 Einzelbestimmungen abgeleitete Durchschnittszahl 3,34 bestätigt die von Franz Schulze (C.-Bl. 1872. 111) gemachte Wahrnehmung, dass man den Kohlensäuregehalt der Luft auf Grund der Beobachtungen von Th. de Saussure und Boussingault mit 4 bis 4,15 Vol. in 10,000 Vol. Luft zu hoch angenommen hat. Die in Dahme gefundene Zahl weicht indessen von der Schulze'schen, welche im Mittel von mehr als 1600 Bestimmungen 2,92 beträgt, nicht unerheblich ab, während sie der von Hennebeg (Landw. Vers.-St. 16. 70) zu 3,2 ermittelten sehr nahe kommt. Der Unterschied in den Beobachtungen von Göttingen und Dahme, zweier Orte, welche unter demselben Breitegrade und in nahezu derselben Entfernung vom Meere liegen, und den Rostocker Ergebnissen erklärt sich aus dem Einflusse, welchen die See in Folge ihres Absorptionsvermögens für Kohlensäure auf die Verminderung des durchschnittlichen Kohlensäuregehaltes der Luft ausübt. — Bestimmte Beziehungen der in Dahme gesammelten meteorologischen Notizen zu dem zeitweisen Steigen oder Sinken der atmosphärischen Kohlensäure konnten im Allgemeinen nicht constatirt werden. Erwähnenswerth erscheint nur die Beobachtung, dass ein Uebergang der herrschenden Luftströmung in eine andere Windrichtung oder eine Verstärkung des Windes in der Mehrzahl der Fälle von einer Depression der atmosphärischen Kohlensäure begleitet war. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Graz 1875. 83.)

**C. Husson,** Ueber einige *Reactionen des Hämoglobins und seiner Derivate.* Das Hämoglobin spaltet sich bei der Absorption von Jod in Hämatin und Globulin. Dies folgt aus der Analyse des Spectrums, welches zwischen C und D den Absorptionsstreifen des Hämatins zeigt, der durch das Jod nicht alterirt wird; schon Chautard hat gezeigt, dass dieses Metalloid auf Spectrallinien des Chlorophylls keinen Einfluss ausübt. Auch das Mikroskop zeigt die Spaltung des Hämoglobins an; denn wenn man die Verbindung des Jods mit den Blutkügelchen auf dem Objectglase des Mikroskops vornimmt, so werden die Ränder der

Scheibe schärfer. Darauf bilden sich zahlreiche Granulationen, welche nichts Anderes als präcipitirtes Hämatin sind. Bringt man hierauf unter das Deckgläschen einen Tropfen krystallisirter Essigsäure und erhitzt vorsichtig, so erhält man Krystalle, die denen des Hämins ganz ähnlich, aber dunkler und etwas violet gefärbt sind. — Es hat sich Jodhämin, das Jodhydrat des Hämatins gebildet. Die Jodhäminkrystalle gehören wie die des Chlorhämins zum rhombischen Systeme. Sie erscheinen häufig als kleine gekreuzte Stäbchen und bilden Sterne. Mit Bromkalium erhält man auf demselben Wege Krystalle von Bromhämin, die den vorigen ähnlich sind, aber im Allgemeinen mehr rosa erscheinen. Behandelt man Blut mit Borax und Eisessig, so erhält man die unter dem Namen *Hämatoidin* beschriebenen Krystalle. Sie gehören den klinorrhombischen System an und erscheinen mitunter in Form von breiten Tafeln; mitunter hängen zwei oder drei Prismen mit ihren breiten Flächen zusammen, während die schmalen Flächen oft mit kleinen Nadeln bedeckt sind. Man findet auch zahlreiche Nadeln dieser Art isolirt oder in Haufen vereinigt. Die Farbe der Krystalle variirt von Braungelb bis Strohgelb; einige sind farblos, besonders die feinen Nadeln. Ausser diesen Krystallen bewahrt man noch rostrothe Körner, welche darthun, dass das Eisen des Hämatins beim Uebergange desselben in Hämatoidin ausgeschieden ist. Endlich findet sich auch, obwohl selten, krystallisirtes Hämogobulin. — Mit Natriumsulphhydrat erhielt man nadelförmige farblose oder strohgelbe und mitunter dick schwarze Krystalle von Hämin. Schwefelammonium ertheilt altem Blut nicht selten die Farbe, welche Rhodankalium in Eisenoxydsalzen hervorbringt. Auch hier beobachtet man zahlreiche Körner von rostrother oder grünschwarzer Farbe, eiförmige hellgelbe Krystalle und gelbe oder farblose Nadeln. — Cyankalium giebt ebenfalls Körner, ausserdem sehr kleine Nadeln und grössere Krystalle von blassgelber Farbe. — Gelbes Blutlaugensalz bringt in der Mitte der Platte eine blaugrüne Färbung hervor und um diesen Fleck beobachtet man farblose Nadeln, blassgelbe Krystalle von Hämatoidin und dicke braune, mitunter sehr unregelmässige Krystalle. — Mit Quecksilbercyanür entstehen ausser den nadelförmigen Krystallen noch unregelmässige Krystallanhäufungen von dunkler Farbe, welche vielleicht in einer Verbindung des Cyanürs mit Hämatin bestehen. Diese letzteren Reactionen treten nicht mit der gleichen Leichtigkeit auf wie die drei erst genannten; sie gelingen um so leichter, je älter das Blut ist, und sehr gut mit Blut, welches in Wasser vertheilt 14 Tage lang einer zwischen 20 und 30° wechselnden Temperatur ausgesetzt war. Unter dem Einfluss der Fäulniss wird das Globulin des Hämoglobins zerstört, das Hämatin bleibt allein zurück, so dass zur Entstehung der Häminkrystalle nicht erst die Verbindung dieser beiden Körper aufgelöst zu werden braucht. Auch sind in diesem Falle die Krystalle des Chlor-, Brom- oder Jodhämins grösser und weit regelmässiger. Eisessigsäure giebt für sich allein ohne Mitwirkung eines anderen Reagens prächtige Krystalle von essigs. Hämin. Auch mit Phenyl-, Oxal-, Valerian-, Wein-, Citronen- und Kieselsäure, welche durch Zersetzung der entsprechenden Alkalisalze durch Essigsäure entstehen, erhält man krystallisirte Producte. (C. r. **81**, 477.)

**D. Freire,** Neues Verfahren zur *Bestimmung des freien Sauerstoffs im Harn*. Hierzu benutzt Vf. Pyrogallussäure. 1 Grm. derselben in überschüssigem Ammoniak gelöst absorbirt 38 Centigrm. oder 260 C.-C. Sauerstoff (Doebereiner). Vf. löste 2 Mgrm. Pyrogallussäure (welche 0,52 C.-C. Sauerstoff absorbiren) in überschüssigem Ammoniak und setzte die Lösung einige Zeit der Luft aus, um sie vollständig mit Sauerstoff zu sättigen. Dann wurde eine andere Lösung von 1,4 Grm. Zinnchlorür in 100 C.-C. mässig conc. Chlorwasserstoffsäure bereitet und damit eine graduirte Bürette gefüllt. Man setzte von dieser Lösung so viel zu der ammoniakalischen Pyrogallussäure, bis dieselbe entfärbt war, und die hierzu gebrauchte Menge Zinnlösung entspricht somit der durch 2 Mgrm. Pyrogallussäure absorbirten Sauerstoffmenge, d. h. 0,52 C.-C. Hierauf wurden 50 C.-C. Harn mit 2 Mgrm. Pyrogallussäure und mit soviel frisch ausgekochtem Wasser versetzt, bis die Flüssigkeit fast farblos erschien; unmittelbar darauf bedeckte man dieselbe mit einer mehrere Mmtr. dicken Schicht von reinem Terpentinöl. Darauf liess man Ammoniak an der Gefässwand herab in die Flüssigkeit fliessen, wodurch diese sich schwach violet oder gelblich färbte, in Folge der Absorption des im Harne enthaltenen Sauerstoffs. Man titrirte nun bis zur Entfärbung und berechnete aus der hierzu verbrauchten Menge Zinnlösung den Sauerstoffgehalt. (C. r. **81**, 229.)

# Untersuchungen über die Eiweisskörper

## Dritte Abhandlung

von

P. Schützenberger.

(Schluss.)

II. Caseïn. Das Gewicht des rohen Niederschlages betrug 40 Grm., aber die Gegenwart einer Barytseife ergab sich zweifellos bei der Zersetzung des Niederschlages mit Salzsäure, wobei sich eine feste Fettsäure abschied. Das zum Versuche benutzte Caseïn war durch Benzin entfettet worden, doch musste es wohl nicht fein genug gepulvert gewesen sein, damit letzteres alle Fettsubstanz entziehen konnte. Man musste daher, um den Versuch benutzen zu können, den oxalsauren Baryt abscheiden, indem man die filtrirte salzsaure Lösung eines Theiles des Niederschlages durch Ammoniak fällte. Andererseits wurde auch die Kohlensäure in einer anderen Menge des Niederschlages direct bestimmt. So wurden folgende Zahlen in Procenten des Caseïns gefunden:

| | |
|---|---|
| Oxals. Baryt . . . . . | 17,5 |
| Kohlens. Baryt . . . . . | 7,6 |
| | 25,1 |
| Stickstoff ber. aus dem Oxalate . . | 2,17 |
| „ „ „ „ Carbonate . | 1,08 |
| | 3,25 |
| Stickstoff gefunden . | 3,54 |

Auch hier differiren beide Zahlen nur um 0,3.

III. Serin oder Albumin aus dem Pferdeblute:

| | | |
|---|---|---|
| Roher Niederschlag . . . | 30 Grm. | enthaltend: |
| Oxals. Baryt . . . . | 16,5 „ | |
| Kohlens. Baryt . . . . | 10,5 „ | |
| | 27,0 „ | |
| Stickstoff ber. aus dem Oxalate . . | | 2,05 |
| „ „ „ „ Carbonate . | | 1,50 |
| Gesammtmenge . . | | 3,55 |
| Stickstoff gefunden . | | 3,95 |

Differenz: 0,4.

IV. Fibrin aus Pferdeblut:

| | | |
|---|---|---|
| Roher Niederschlag . . . | 32 Grm. | enthaltend: |
| Oxals. Baryt . . . . | 11,5 „ | |
| Kohlens. Baryt . . . . | 20,5 „ | |
| | 32,0 „ | |
| Stickstoff ber. aus dem Oxalate . . | | 1,43 |
| „ „ „ „ Carbonat . . | | 2,91 |
| | | 4,34 |
| Stickstoff gefunden . | | 4,80 |

Differenz 0,46.

V. Hemiproteïn:

| | | |
|---|---|---|
| Roher Niederschlag . . . | 30 Grm. | enthaltend: |
| Oxals. Baryt . . . . . | 14,7 „ | |
| Kohlens. Baryt . . . . | 11,5 „ | |
| | 26,2 „ | |
| Stickstoff ber. aus dem Oxalat . . | | 1,82 |
| „ „ „ „ Carbonat . . | | 1,63 |
| | | 3,45 |
| Stickstoff gefunden . . . . | | 3,60 |

Differenz 0,15.

VI. Pflanzenfibrin (Kleber mit siedendem Alkohol erschöpft):

| | | |
|---|---|---|
| Roher Niederschlag . . . | 25 Grm. | enthaltend: |
| Oxals. Baryt . . . . | 8,0 „ | |

Hierbei zeigte sich eine unerwartete Erscheinung, auf welche ich durch neue Versuche nochmals zurückkommen werde. Der Niederschlag entwickelte, mit Salzsäure behandelt, nur sehr wenig Kohlensäure, dagegen schied sich eine sehr bedeutende Menge einer flüssigen Fettsäure ab. Da ich nicht annehmen konnte, dass der mehrmals mit siedendem Alkohol erschöpfte Kleber noch namhafte Mengen Fett enthalten könnte, so habe ich davon zur directen Bestimmung der Kohlensäure nichts zurückgelegt. Der Versuch war also unvollständig. Es wird sich darum handeln festzustellen, ob die Fettsäure von dem Kleber selbst oder von einem beigemengten Fettkörper herrührt.

VII. Osseïn (Abfälle von der Fabrication von Hornknöpfen, mit verdünnter Salzsäure erschöpft):

| | | |
|---|---|---|
| Roher Niederschlag von 100 Thln. | 26 Grm. | enthaltend: |
| Oxals. Baryt . . . . . | 5,0 „ | |
| Kohlens. Baryt . . . . | 15,0 „ | |
| | 20,0 „ | |

Die etwas beträchtliche Differenz muss auf die Gegenwart einer Barytseife zurückgeführt werden, welche von dem nicht eliminirten Fette der Knochensubstanz herrührt.

| | |
|---|---|
| Stickstoff ber. aus dem Oxalat . . | 0,62 |
| „ „ „ „ Carbonat . | 2,13 |
| | 2,75 |
| Stickstoff gefunden . . . . | 3,01 |

Differenz 0,25.

Aus dieser Versuchsreihe, welche ich später nochmals auf sicherer Grundlage zu wiederholen gedenke, um noch bestimmtere Zahlen zu erhalten, kann man schon schliessen, dass im Allgemeinen der in Form von Ammoniak entbundene und direct bestimmte Stickstoff um 0,3 bis 0,4 p. c. der Proteïnsubstanz oder $^1/_{10}$ seiner eigenen Menge grösser ausfällt als die aus dem Oxalat und Carbonat berechnete Quantität.

*Vierte Fundamentalangabe: Gewicht des durch Kohlensäure nicht fällbaren Baryts entsprechend den in dem Amidogemenge enthaltenen starken Säuren.* Diese Angabe hat sich für die verschiedenen Proteïnkörper auffällig constant herausgestellt. Man fand schwefelsauren Baryt:

| | | |
|---|---|---|
| für 100 Grm. | Hühnereiweiss | 22,5—24—24,0 |
| „ „ „ | Serin | 25 |
| „ „ „ | Caseïn | 24 |
| „ „ „ | Fibrin | 24 |
| „ „ „ | Hemiproteïn | 24 |
| „ „ „ | Muskelfibrin | 22,2 |
| „ „ „ | Kleber | 30 |
| „ „ „ | Osseïn | 13,2 |

Der Kleber unterscheidet sich also durch einen Ueberschuss von 6 Grm. und das Osseïn liefert etwa nur halb so viel schwefels. Baryt als die eigentlichen Eiweisskörper.

Das mittlere Gewicht von 24 Grm. schwefelsauren Baryts für 100 Grm. Eiweiss giebt fast genau 3 Aeq. Barium $\left(68{,}5 = \frac{Ba}{2}\right)$ für 1 Mol. (1612) Albumin, wenn man, was wahrscheinlich ist, annimmt, dass das Alanin, von dem man kleine Mengen in dem Amidogemenge findet, einen kleinen Barytüberschuss zurückhält; die drei Aequivalente Barium würden nur 22 Grm. schwefels. Baryt enthalten.

*Fünfte Fundamentalangabe*: *Entbundene Essigsäure.* Auch hierin zeigen die verschiedenen Eiweisskörper eine grosse Uebereinstimmung.

Die Menge der direct gefundenen Essigsäure entspricht nahezu 1 Mol. für das Moleculargewicht (1612) des Eiweisses.

Für 100 Grm. Eiweisssubstanz wurden zur Neutralisation der Essigsäure folgende Mengen Normalnatronlösung, welche 1 Aeq. Natronhydrat ($NaH\Theta$=40) im Liter enthielten, gebraucht:

| | |
|---|---|
| Albumin | 60 C.-C. |
| Serin | 58 |
| Caseïn | 56 |
| Blutfibrin | 60 |
| Muskelfibrin | 60 |
| Hemiproteïn | 53,6 |
| Pflanzenfibrin | 23,6 |
| Osseïn | 24 |

Mit Ausnahme des Hemiproteïns, des Klebers und des Osseïns liegen die gefundenen Differenzen innerhalb der Fehlergrenze.

Wir haben oben 3 Aeq. Baryt gefunden; andererseits constatiren wir hier die Gegenwart von 1 Aeq. Essigsäure, welche 1 Aeq. Baryt sättigt. Es bleiben demnach 2 Aeq. oder 1 Mol. Baryt übrig, welches durch andere Säuren gesättigt ist.

*Sechste Fundamentalangabe: Elementaranalyse des Amidogemenges od. der Proteïnsubstanz minus* $C\Theta_2$, $C_2H_2\Theta_4$, $C_2H_4\Theta_2$, $NH_3$, $S$, *plus* $H_2\Theta$.

Das im Vacuum zur Trockne verdampfte Product war stets sehr schwach gefärbt, zerreiblich, hygroskopisch und enthielt keine mineralische Substanz mehr.

I. Coagulirtes Hühnereiweiss:

1. Substanz 0,317. — $C\Theta_2$=0,566; $H_2\Theta$=0,227.
2. Substanz 0,3695; Normalschwefelsäure gesättigt durch das bei der Verbrennung mit Natronkalk entwickelte Ammoniak 3,1 C.-C.
3. Substanz 0,435; Normalschwefelsäure gesättigt durch Ammoniak 3,7 C.-C.

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 48,69 |
| Wasserstoff | 7,95—7,82 |
| Stickstoff | 11,8—11,9 |

II. Coagulirtes Blutalbumin:

Substanz 0,3175. — $CO_2$=0,5685; — $H_2O$=0,222

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 48,83 |
| Wasserstoff . . . . . | 7,76 |

III. Caseïn aus Kuhmilch:

Substanz 0,344. — $CO_2$=0,625; — $H_2O$=0,243

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 49,84 |
| Wasserstoff . . . . . | 7,89 |

IV. Hemiproteïn:

Substanz 0,341. — $CO_2$=0,6145; $H_2O$=0,249

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 49,1 |
| Wasserstoff . . . . . | 8,11 |

V. Fibrin von Pferdeblut:

1. Substanz 0,327. — $CO_2$=0,587; — $H_2O$=0,2325
2. „ 0,285. — $CO_2$=0,512; — $H_2O$=0,201
3. „ 0,4275; Normalschwefelsäure durch Ammoniak gesättigt 3,7 C.-C.

| | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 48,9 | —48,99 | — |
| Wasserstoff . . . . . | 7,90 | —7,84 | — |
| Stickstoff . . . . . | — | — | 12,1 |

VI. Pflanzenfibrin:

Substanz 0,354. — $CO_2$=0,6165; — $H_2O$= 0,2425

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 47,4 |
| Wasserstoff . . . . . | 7,6 |

VII. Muskelfibrin des Kalbes:

Substanz 0,331. — $CO_2$=0,5545; — $H_2O$=0,2345

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 45,6 |
| Wasserstoff . . . . . | 7,86 |

VIII. Osseïn:

1. Substanz 0,3545. — $CO_2$=0,568; — $H_2O$=0,237
2. „ 0,275. — $CO_2$=0,447; — $H_2O$=0,190
3. „ 0,569. Normalschwefelsäure durch Ammoniak gesättigt 5,4 C.-C.

| | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 43,7 | —44,3 | — |
| Wasserstoff . . . . . | 7,42 | 7,67 | — |
| Stickstoff . . . . . | — | — | 13,2 |

Wir sehen, dass die Resultate, was das Hühnereiweiss, das Bluteiweiss, das Caseïn, das Blutfibrin und das Hemiproteïn betrifft, nahezu identisch sind. Die geringen Abweichungen rühren von einem mehr oder weniger hohen Gehalte des Amidogemenges an Tyrosin her. In der That werden wir sehen, dass das Caseïn mehr Tyrosin liefert, als das Albumin; das Blutfibrin steht zwischen beiden.

Das Amidogemenge des Osseïns besitzt eine abweichende Zusammensetzung. Das Muskelfibrin des Kalbes war mehr ein Gemenge verschiedener Gewebe als eine einheitliche Eiweisssubstanz und enthielt eine unbekannte Menge leimgebender Gewebe, woraus sich auch der geringere Kohlenstoffgehalt erklärt.

Die Zahlen, welche für die eigentlichen Eiweisskörper (Albumin, Caseïn etc.) erhalten wurden, lassen sich ausdrücken durch die Formeln

| $C_{68}H_{128}N_{14}O_{32}$ welche verlangt | | oder | $C_{68}H_{130}N_{14}O_{35}$ welche verlangt | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,2 | | Kohlenstoff | 48,86 |
| Wasserstoff | 7,75 | | Wasserstoff | 7,78 |
| Stickstoff | 11,8 | | Stickstoff | 11,74 |

Diese Formeln, verglichen mit der des Eiweisses, $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$, zeigen, dass durch die Einwirkung des Barythydrates 2 Mol. Harnstoff ($C_2H_8N_4O_2$), 1 Mol. Essigsäure, $C_2H_4O_2$, und 1 At. Schwefel eliminirt und 14 oder 15 Mol. Wasser gebunden worden sind:

$$C_{32}H_{112}N_{18}O_{22}S + 14H_2O = 2CH_4N_2O + C_2H_4O_2 + S + C_{68}H_{128}N_{14}O_{32}.$$

Die Substitution von Oxamid für Harnstoff würde den Charakter der Reaction nicht wesentlich modificiren. Man könnte daher auch die Elimination von 1 Mol. Harnstoff und 1 Mol. Oxamid annehmen. Die folgende Gleichung:

$$C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S + 15H_2O = CH_4N_2O + C_2O_2N_2H_4 + C_2H_4O_2 + S + C_{67}H_{130}N_{14}O_{32}$$

stimmt ebenfalls mit den analytischen Daten überein, und gewährt den Vortheil, in die Rechnung die Oxamidgruppe einzuführen. Diese Gleichungen sollen indess nicht etwa einen definitiven Ausdruck für die Spaltung, sondern nur eine Idee von dem Vorgange geben.

*Siebente Fundamentalangabe*: *Bestimmung des Tyrosins und Leucins.* Ich habe eine gewisse Wichtigkeit auf die Bestimmung des in dem Amidogemenge enthaltenen Tyrosins gelegt; es war nöthig zu wissen, ob ihm ein wesentlicher Antheil bei der Interpretation der analytischen Resultate beizumessen ist oder nicht.

Die Bestimmung des Tyrosins geschieht annähernd, indem man das trockne Amidogemenge mit einer Mischung von 4 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol in der Kälte behandelt. Der Rückstand wird in ammoniakalischem Wasser gelöst und das Ammoniak durch Kochen verjagt, worauf sich beim Abkühlen das Tyrosin fast ganz in langen weissen Nadeln abscheidet, welche man auf einem tarirten Filter sammelt und nach dem Trocknen wägt.

Man fand so für 100 Grm. folgende Mengen:

| | |
|---|---|
| Albumin . . . . | 2,03—2,4 Grm. Tyrosin |
| Caseïn . . . . | 4,12 |
| Hemiproteïn . . . . | 2,2 |
| Fibrin von Pferdeblut . . | 3,2—3,5 |
| Pflanzenfibrin . . . | 2,0 |

Es ergiebt sich, dass das Tyrosin im Eiweissmolekül nur in sehr unbedeutender Menge vorhanden ist und dass man es bei der Erklärung des allgemeinen Charakters der Reaction unbeachtet lassen kann.

Das Gewicht des Leucins erhält man in annähernder Weise, obgleich weniger genau als das des Tyrosins, wenn man das trockne Amidogemenge mit 90 procent. Alkohol erschöpft und die Krystalle, welche sich beim Abkühlen der hinreichend conc. Flüssigkeit abscheiden, sammelt. Man kann auch die Krystalle, welche sich beim Abkühlen einer hinreichend conc. wässerigen Lösung des Amidogemenges abscheiden, wägen.

Man findet so für Eiweiss ungefähr 24—26 Grm. eines Gemenges von Leucin und Leuceïn.

Angesichts der fast vollständigen Uebereinstimmung, welche die Amidogemenge der Haupteiweisssubstanzen in ihrer Zusammensetzung zeigen, und unter Beiseitelassung des Pflanzenfibrins, welches gewisse Eigenthümlichkeiten zeigt, auf die

später zurückzukommen sein wird, kann man als höchst wahrscheinlich annehmen, dass diese Gemenge sowohl qualitativ als auch quantitativ identisch sind. Man gelangt so zu dem Resultate, dass die Eiweisskörper einen gemeinsamen Kern haben, der für alle die gleiche Constitution besitzt. Die Differenzen der Eiweisskörper würden dann von der Natur und der Menge der mit diesen Kernen verbundenen secundären Substanzen abhängen.

Diese Ansicht ergiebt sich aus der Gesammtheit der bereits mitgetheilten und der in dieser Abhandlung noch zu gebenden Thatsachen. Sie ist deshalb mehr als eine blosse Hypothese. Sie macht unter einer neueren und bestimmteren Form die alte Proteïntheorie MULDER's wieder aufleben, doch mit dem Unterschiede, dass wir uns von der Constitution des gemeinsamen Kernes Rechenschaft geben können. Mehr oder weniger vollständigere Substitution der Harnstoffgruppe durch die Oxamidgruppe, die veränderlichen Mengen von Tyrosin, die Intervention gewisser eigenthümlicher secundärer Gruppen, wie z. B. der Glutaminsäure in dem Kleber, und vielleicht auch einer fetten Säure, genügen, um Rechenschaft von der Verschiedenheit der Eiweisskörper zu geben.

Das Osseïn und das Gelatin gehören offenbar zu einem anderen Typus von Verbindungen, deren Kern, obwohl er eine analoge Constitution haben mag, doch verschieden ist. Wir finden hiervon den Beweis darin, dass alle Fundamentalangaben von denen der Eiweisskörper abweichen. Die Analyse des Amidogemenges zeigt überdies, dass niedrigere Glieder aus der homologen Reihe $C_n H_{2n+1} NO_2$ hier in das Molekül eintreten.

In der Fortsetzung dieser Abhandlung, welche nächstdem erscheinen wird, werde ich mich mit den noch übrigen Fundamentalangaben und besonders mit der Zusammensetzung der Amidogemenge beschäftigen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 24. 145.)

---

## Kleine Mittheilungen.

**Fälschung von Nelkenöl**, von ED. SCHAER. Vor einigen Monaten wurde von einer ausländischen Fabrik ätherischer Oele, deren Lieferungen schon bei früherem Anlasse Grund zu berechtigter Klage gegeben hatten, eine kleinere Quantität Oleum Caryophyllorum bezogen, welches ziemlich hell gefärbt war, daher frisch destillirt zu sein schien, dagegen durch auffallende Beweglichkeit einigen Verdacht wachrief. Bei näherer Prüfung, die zunächst nach den (bekanntlich bei den ätherischen Oelen besonders präcisen) Angaben der Pharmacopoea helvetica ausgeführt wurde, erwies sich das Oel zwar frei von den zuweilen beobachteten Verfälschungen mit Carbolsäure oder Kreosot; dagegen zeigte es sich als auf dem Wasser schwimmend, statt sinkend, u. die Bestimmung des spec. Gewichtes auf aräometrischem und hydrostatischem Wege ergab 0,960 bis 0,965, während die pharm. Literatur das durchschnittliche spec. Gewicht des Nelkenöles mit Recht als 1,04 bezeichnet. Allerdings geht das von Pharm. helvet. angegebene spec. Gewicht 1,03 bis 1,06 zuweilen auf 1,02 (bei einer ächten Probe nicht mehr frischen Oeles sogar auf 1,017) herunter, und es erklären sich diese Differenzen leicht aus dem Umstande, dass das Oel der Nelken ein variirendes Gemenge eines Kohlenwasserstoffes von 0,91 spec. Gewicht mit dem sauerstoffhaltigen „Eugenol" von circa 1,07 spec. Gewicht darstellt. Da nun auch bei nicht verfälschtem Oele ein abnormes Verwalten des leichten Kohlenwasserstoffes und ein daheriges abnormes spec. Gewicht nicht ganz unmöglich schien, so war zur weiteren Aufklärung des Falles der Siedepunkt zu untersuchen. Derselbe blieb auffallender Weise zunächst während einiger Zeit (ungefähr der Hälfte der Flüssigkeitsmenge entsprechend) bei 165° bis 170° constant, um dann rasch auf 235° bis 245° zu steigen und bis zum Ende der Destillation sich auf dieser Höhe zu halten. Da nun der erwähnte Kohlenwasserstoff des Nelkenöles bei 251° bis 255°, der sauerstoffhaltige Antheil (Eugensäure oder Eugenol) bei 252° (nach STENHOUSE bei 242°) siedet, so muss der Siedepunkt ächten Nelkenöles, selbst bei wechselndem Verhältnisse der beiden Antheile, ziemlich constant zwischen 240° bis 250° liegen, wie denn auch das oben angeführte ächte Oel, des etwas niedrigen spec. Gewichtes ungeachtet, beim Erwärmen sofort auf 245° steigt und in der Nähe dieser Temperatur bis zum Schlusse constant bleibt. Es ist demnach wohl der zuversichtliche Schluss gestattet, dass bei dem fraglichen Producte eine Verfälschung mit wenigstens 40 p. c. eines wahrscheinlich sauerstoffhaltigen leichten

Oeles Statt gefunden hat. Leider ist es nicht gelungen, die Natur des verunreinigenden Oeles zweifellos festzustellen, da der intensive Nelkengeruch fast alle anderen Gerüche maskirt und zu einlässlicheren Versuchen (Fractionirung, Behandlung mit Salzsäuregas, optisches Verhalten etc.) das Material nicht ausreichte, da das Oel sofort zur Verfügung gestellt worden war. Auch die mit einer Anzahl verschiedener Lösungsmittel angestellten Proben führten zu keinem sicheren Resultate, da das charakteristische Verhalten mancher Oele zu gewissen Flüssigkeiten durch Vermischung mit anderen Oelen (in diesem Falle also Nelkenöl) oft auffallend modificirt wird. Das untersuchte Ol. Caryoph. verhielt sich übrigens hinsichtlich der Löslichkeit in Alkohol und Schwefelkohlenstoff durchaus der Pharmakopöe entsprechend und vermuthe ich, dass die Beimengung entweder ein Labiaten-Oel (Oleum Spicae, Lavandulae, Anthos) oder, vielleicht noch wahrscheinlicher, das zu derartigen Zwecken öfters benutzte Oel von Eucalyptus Globulus Lab (spec. Gewicht 0,87, Siedepunkt 175° bis 180° nach Homeyer) betrifft. Wie mir scheinen will, dürfte bei den jetzigen Preisverhältnissen erhöhte Vorsicht bei Ankauf und Verwendung von Oleum Caryophyllorum geboten sein. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.; Pharm. C.-H. **16**. 276.)

**Verbesserungen in der Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl** im J. 1874; von Hupfeld. Es gehören hierher vor Allem die Bestrebungen, Schmiedeeisen und Stahl direct aus Erzen darzustellen. Siemens' Fäll-Methode hat in England, Westphalen und Prevali bisher nur ungenügende Resultate ergeben, ist jedoch die Veranlassung zur Aufnahme solcher Methoden überhaupt, sowie zur Construction eines zweckmässigen, die höchsten Temperaturen liefernden rotirenden Ofens gewesen. Das Eisen erfolgt dabei in gefrischter, schweissbarer Gestalt, während alle anderen Methnden die Reduction von der Weiterverarbeitung des Eisenschwammes trennen oder geschlossene Gefässe benutzen. Hierher gehören die Processe von Blair, Lang (Erzeugung von Gussstahl in grösseren, den Glashäfen ähnlichen Tiegeln), und Katzl (Schmelzen der Erze im Flammofen, Reduction durch eingepresstes Kohlenoxydgas, Kohlen des reducirten Eisens und Abstechen desselben). Beide letztere Verfahren sind noch nicht über das erste Versuchsstadium hinausgekommen, während der Werth des Blair'schen Verfahrens durch die von Hall zu Graz zu unternehmenden Versuche klargestellt wird. Nach Alledem hat der Puddelprocess noch immer die grösste Bedeutung. Wenngleich das Maschinenpuddeln nicht so schnell, als man anfangs glaubte, das Handpuddeln verdrängt hat, so wird letzteres durch ersteres mit der Zeit wesentlich beschränkt werden, und sind die Rotier-Oefen von Pernot und von Ehrenwerth besonders da am Platze, wo man mit möglichst geringen Kosten vorhandene Anlagen umbauen, an den Zängeapparaten nichts ändern oder kleine Luppen erhalten will. Die vollkommene Emancipation von der Handarbeit ermöglicht aber nur der um seine Längsaxe rotirende Puddelofen mit sauerstoffabgebendem Futter von Danks, Spencer, Sellers, Siemens und Crampton. Zwar erfordert er kräftigere und theurere Zängeapparate zur Herstellung grosser Luppen, allein letztere fallen homogener aus, was ein Vortheil dieser Puddelapparate vor den vielen maschinellen Röhrvorrichtungen und den Oefen mit rotirender Sohle ist. Die Gasheizung, bei den Rotiröfen von Sellers und Siemens adoptirt, hat in Verbindung mit Regeneratoren bei den fixen Puddelöfen nur langsame Fortschritte gemacht, aber neuerdings z. B zu Streiteben für Puddelstahl sehr befriedigende Resultate geliefert. Dem Umbau der Oefen mit directer Heizung in Regenerativöfen für grössere Werke sind die hohen Anlagekosten namentlich bei dem Erforderniss der separaten Heizung der Kessel, sehr hinderlich. Beim Bessemerofenbetrieb sind meist nur quantitative Fortschritte gemacht, namentlich in Nordamerika, wo man z. B. auf den Hütten zu Troy in New-Jersey und auf den Cambria-Ironworks in Pennsylvanien durchschn. 40—45 Chargen in 24 Stunden macht und mit 2 Convertern nahezu 1 Million Centner Stahl jährlich erzeugt bei entsprechender Leistungsfähigkeit der Walzwerke. (Fritz'sches Walzwerk zum Vorstrecken der Ingots und Triosysteme.) Auf dem Continent und in England ist die alte schwedisch-österreichische Methode des directen Arbeitens vom Hohofen vielfach in Anwendung gebracht, um bei billigerer Production die scharfe Concurrenz im Bessemerstahlgeschäfte zu bestehen (Neuberg, Turrach, Heft, Reschitza, Dortmund, Seraing, Creuzot). Oesterreich erzeugte 1874 ohne Roheisenumschmelzen 473000 Ctr. Stahl. Die Stahlwerke ohne eigene Hohöfen suchen die Umschmelzungskosten durch sehr weit getriebene Mitverarbeitung von Abfällen mit hitzig eingeschmolzenem Roheisen einzubringen (bis 60 p. c. der Charge Abfälle zu Ternitz und Teplitz bei Combination des Bessemer- und Martinprocesses). Die Abfälle werden vorgeglüht oder kalt in den Converter eingeworfen bei hitzig gehendem siliciumreichen Roheisen, während dieselben bei siliciumärmerem Holzkohlenroheisen am besten im Martinofen verarbeitet werden. Durch Benutzung des Pernot'schen Ofens hat neuerdings das Martiniren und der Scrapprocess (Verarbeitung von Eisen- und Stahlabfällen mit Roheisen) und der Oreprocess (Zusatz von Erzen zu den Eisenabfällen) an Leistungsfähigkeit gewonnen. Es dürfe jedoch dem neuen Pernot-Siemens-Martin-Verfahren, das im südlichen Frankreich üblich, schwer werden, die Concurrenz mit dem Bessemern zu bestehen, nachdem die Convertirungskosten pro 100 Pfd. Roheisen auf nahezu 1 Gulden österr. herabgedrückt sind. (Kärnth. Z. 1875; Hüttenm. Z. **94**. 355.)

## Tabelle zur Erkennung verschiedener Fasern in Geweben und Fäden auf chemischem Wege, von Pinchon.

| Behandlung mit Kali oder Natronlauge | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Es löst sich alles auf | Chlorzink löst in der Kälte alles auf | die alkalische Lösung wird auf Zusatz eines Bleisalzes nicht schwarz | | | Seide |
| | Chlorzink wirkt theilweise oder gar nicht lösend | Theilweise löslich | der lösliche Theil wird durch ein Bleisalz nicht schwarz, der unlösliche schwärzt sich dadurch | | Seide und Wolle |
| | | Unlöslich | schwärzt sich durch Bleisalz | | Wolle |
| | Chlorzink löst nichts | Chlorwasser, dann Ammoniak, färben die Faser rothbraun | die Faser wird durch Salpetersäure roth | | Phormium |
| | | Chlorwasser, dann Ammoniak, färben nicht | diese Faser färbt sich durch eine weingeistige Lösung von Fuchsin (1:20) u. diese Färbung lässt sich nicht auswaschen. Kalilauge färbt die Faser gelb | Jod u. Schwefelsäure färben gelb | Hanf |
| | | | | Jod u. Schwefelsäure färben blau | Leinen (Flachs) |
| | | | die Färbung mit Fuchsin lässt sich auswaschen Kalilauge färbt die Faser nicht gelb | | Baumwolle |
| Ein Theil löst sich auf u. die Faser wird angegriffen | Chlorzink löst partiell | Ein Theil schwärzt sich durch Bleisalz | Kalilauge löst die in Chlorzink unlöslichen Fasern theilweise; die dieser zweiten Behandlung widerstehenden Fasern lösen sich in Kupferoxyd-Ammoniak | | Wolle, Seide und Baumwolle |
| | | Bleisalz wirkt nicht schwärzend | Pikrinsäure färbt theilweise gelb, der andere Theil bleibt weiss | | Seide und Baumwolle |
| | Chlorzink löst nichts | Salpetersäure färbt theilweise gelb; der andere Theil bleibt weiss | | | Baumwolle und Leinen |

(Ztschr. f. anal. Chem. 1874; Pharm. Centralh. 16. 312.)

# Technische Notizen.

**Das amerikanische Sandblasverfahren.** Diese Erfindung, über deren Wirkungskreis vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 560) berichtet worden ist, zog zuerst auf der Wiener Weltausstellung die allgemeine Aufmerksamkeit der Fachleute auf sich und gewiss mit Recht, weil man derselben eine Zukunft von der grössten Tragweite zuerkannte. Auffallender Weise hat der Erfinder Tilghmann in Deutschland keinen fruchtbaren Boden für seinen neuen Industriezweig gefunden; wohl mag dies seinen Grund in seiner allzugrossen Forderung gehabt haben, die insofern umsomehr ungerechtfertigt erscheinen musste, weil seine Erfindung, in der ganzen übrigen Welt privilegirt, bei uns des Patentschutzes entbehrte. Dagegen hat sich in England schon bald nachher eine Gesellschaft mit dem Sitze in London gebildet, die mit einem Grundcapital von 4 Millionen Mark ein derartiges Etablissement ins Leben rief. Zuerst fand das Verfahren nur auf ebene Gläser Anwendung, doch ist man mit der Zeit so weit vorgeschritten, dass heute auch runde, d. h. cylindrische, conische und kugelförmige Körper damit bearbeitet werden können, was für unsere Beleuchtungsartikel, die meist mit Gravirung in den Verkehr treten, von unberechenbarer Wichtigkeit ist. Ueber die Leistungen der deshalb aufgestellten Maschinen geben wir nachstehende Details:

Eine Maschine zum Mattiren von Tafelglas und zur Anfertigung des Mousselinglases ist fähig täglich 140 Quadratmeter zu liefern, in Dimensionen von 1,20 Mtr. Breite und 2 Mtr. Länge, dabei bedarf sie zu ihrer Bedienung eines Arbeiters (Tagelöhners). — Bei allen Mustern sind die Tafeln zuvor mit Schablonen zu versehen, die aus ausgeschnittenem oder ausgeschlagenem Papier sein können. Bei einfarbigem Tafelglas wird obige Leistung erreicht, während bei Ueberfangglas die Geschwindigkeit von der Stärke des Ueberfangs abhängt. — Eine Maschine zum Mattiren von Cylindern und Lampenglocken bedarf zu ihrer Bedienung eines Lehrlings oder Mädchens und liefert bis zu 100 Cylinder oder 60 Kugeln pr. Stunde — Eine Maschine zum Rändern von Lampenkugeln liefert bis zu 50 Stück pr. Stunde und wird wie vorstehend von einem Mädchen oder Lehrling bedient. — Eine Maschine, um die geränderten Kugeln mit gravirten Mustern zu versehen, liefert bei gleicher Bedienung dasselbe Quantum, wie die vorhergehende Maschine. — Eine Maschine zum Graviren von Weingläsern kann pr. Stunde 40 bis 50 Stück herstellen und wird ebenfalls von einem Mädchen gehandhabt. — Eine Maschine zum Graviren grösserer Hohlgläser, wie Butterglocken, Wasserflaschen, Aquarien etc. bis zu 25 Cmtr. Durchmesser, ebenso für Namen und Monogramme liefert bis zu 100 Stück pr. Stunde und wird ebenfalls von einem Lehrling oder Mädchen bedient. — Eine Maschine zum Bohren liefert per Stunde 30 Löcher von 5 Mmtr. Durchmesser in 2 Mmtr. dickem Glas. — Schliesslich sei noch eine Maschine erwähnt, mit welcher man Photographien auf Glas überträgt, von deren musterhafter Leistung wir uns durch eigene Anschauung überzeugten, nähere Angaben aber über die Lieferung und Bedienung nicht machen können. Die hierzu erforderlichen Schablonen werden auf besondere Art hergestellt und theils durch zu diesem Zwecke construirte Maschinen verfertigt. Sämmtliche Maschinen werden durch eine 15-pferdige Dampfkraft in Bewegung gesetzt.

Aus dieser Aufstellung ist leicht ersichtlich, dass mit Ausschluss der Kunstwerke in feinem Schnitt, diese sämmtlichen Arbeiten, abgesehen davon, dass sie geschmackvoller und regelmässiger hergestellt werden, auch bedeutend billiger zu liefern sind, so würde das mattirte Tafel- und Mousselinglas nur $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ des heute dafür zu zahlenden Arbeitslohnes, Lampenartikel und Hohlglas nur $^1/_5$ bis $^1/_4$ kosten (die Zinsen und Abnutzung der Maschine und Feuerung mit inbegriffen). Ausser einigen Versuchen, diese Maschinen dem Erfinder nachzuahmen, bestehen in Deutschland nur in zwei grösseren Glashütten für specielle Zwecke solche von Seiten des Erfinders aufgestellte Maschinen, die, so viel uns bekannt, sehr befriedigende Resultate liefern. Sehr geeignet wäre jedoch die Errichtung einer completen Sandblasanstalt, entweder in einer grossen Stadt oder in einem Hüttendistriet, wo mehrere Glashütten der verschiedenen Branchen sich betheiligen würden, indem es einer, wenn auch grösseren Glashütte schwer fallen dürfte, die Maschinen mit Glas zu versehen und den Absatz für die Fabrikate zu finden. Ein solches Unternehmen dürfte in Deutschland sogar im Stande sein, der englischen Gesellschaft, die durch das enorme Capital übermässig belastet ist, mit Erfolg Concurrenz im Auslande zu machen.

Was die Geschichte dieser Indusrie betrifft, so ist B. C. Tilghmann aus Philadelphia ihr Erfinder. Derselbe wurde als General im letzten amerikanischen Bürgerkriege auf einen Posten in einer ziemlich einsamen Gegend versetzt, wo er ein alleinstehendes Gehöfte fand, in welchem alle Fenster von mattem Glase waren. Auf seine Erkundigung erfuhr er, dass die Fensterscheiben, so glatt und durchsichtig man sie auch einsetze, immer sehr bald rauh und matt würden. Er untersuchte die Erscheinung und fand, dass der Wind fast beständig feinen Sand von einem nahen Hügel gegen die Scheiben trieb. Dies brachte ihn auf den Gedanken, den Sand in eine Maschine zu schliessen und durch einen starken Luftstrom auf das Glas blasen zu lassen. (Pol. Notizbl. **30.** 273.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Dec. 10

№ 45. **Chemisches** 10. November 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Verwendbarkeit des Broms in der Hydrometallurgie, der Probirkunst und der chemischen Technologie, I., von RUDOLF WAGNER. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**V. Meyer**, Ueber die *Bestimmung der Löslichkeit.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 998.)

**Obermayer**, Bestimmung der *Abhängigkeit der inneren Reibung der Gase von der Temperatur.* (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Graz 1875. 95.)

**L. Sauer**, Experimente über die *Sichtbarkeit ultravioletter Strahlen.* (Pogg. Annal. **155**. 602.)

**H. Schneebeli**, Ueber die *Anziehungs- und die Abstossungszeit der Elektromagnete.* (Pogg. Ann. **155**. 615.)

**Ad. Lieben** und **G. Janeczek**, Ueber *Elektrolyse.* Die Zersetzung des Wassers durch Elektrolyse ist zunächst ein Zerfallen in O und OH, woraus sich die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei diesem Processe von selbst ergiebt. Dieselbe ist der primäre und das Auftreten von Sauerstoff der secundäre Process. Leicht erklärt sich auch hierdurch die Bildung von Metallhydroxyden am negativen Pole bei der Elektrolyse von verdünnten Metallsalzlösungen. Vf. erörtert ferner auf Grund dieser Anschauung die elektrolytische Zersetzung des geschmolzenen KOH. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1018.)

**A. Schüller** und **V. Wartha**, Ueber das *Bunsen'sche Eiscalorimeter.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 1011.)

### 2. Allgemeine Chemie.

**G. Vulpius**, Ueber die *Alchemisten.* Vortrag gehalten im histor.-philos. Ver. zu Heidelberg. (Arch. Pharm. [3] **7**. 243.)

**E. Fleischer**, Allgemeine *theoretische Betrachtungen über die Doppelsalze.* Bemerkungen gegen die Werthigkeitslehre und die jetzt gebräuchliche Schreibweise der Formeln. (Arch. Pharm. [3] **7**. 193.)

**E. Cayley**, Ueber die *analytischen Figuren*, welche in der Mathematik Bäume genannt werden, und ihre Anwendung auf die *Theorie chemischer Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 1056.)

### 4. Organische Chemie.

**C. O. Cech**, Ueber das Verhalten des *Chloralhydrates* bei der gleichzeitigen Einwirkung von Kaliumcyanid und Kaliumcyanat. Als Vf. die Darstellung von Dichloressigsäure aus Chloralhydrat und Cyankalium (WALLACH, C.-Bl. 1873. 179) versuchen wollte und beide Körper in verdünnten Lösungen aufeinander einwirken liess, erhielt er keine Dichloressigsäure, sondern einen in Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei der Analyse die empirische Formel $C_4H_2Cl_3N_3O_2$ gab. Dieser Formel entspricht ein aus Chloralhydrat, Blausäure und Cyansäurehydrat zusammengesetzter Körper $C_2HCl_3O + CHN + CHNO = C_4H_3Cl_3N_3O_2$.

Es lag somit die Vermuthung nahe, dass das in dem käuflichen Kaliumcyanid enthaltene Kaliumcyanat an der Bildung des Körpers betheiligt sein möge. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Weder durch die Einwirkung von ganz reinem Cyankalium, noch von reinem Kaliumcyanat lässt sich eine Spur des fraglichen Körpers erhalten. Giesst man hingegen zu einer Mischung von Chloralhydrat und reinem Cyankalium eine Lösung von Kaliumcyanat, so tritt sogleich eine deutlich wahrnehmbare Reaction ein. Es entwickelt sich Blausäure, und es erscheint als Endproduct der Reaction eine reichliche Menge des neuen Körpers. Derselbe Körper wurde auch erhalten, als man Chloralcyanhydrat (Bischoff und Pinner, C.-Bl. 1872. 309) mit Kaliumcyanat zusammenbrachte. Unter lebhafter Gasentwickelung schieden sich die Krystalle des Körpers aus. Vf. wird denselben einer näheren Prüfung unterwerfen und die Reaction auch auf andere aldehydartige Körper ausdehnen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1174.)

**A. Steiner**, Ueber die *Löslichkeit des Knallquecksilbers in Ammoniakflüssigkeit*. Ammoniakflüssigkeit löst schon in der Kälte Knallquecksilber leicht; bei 30—35° nimmt sie ungefähr das Vierfache ihres Gewichtes davon auf. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, welche genau die Zusammensetzung des Knallquecksilbers zeigen. Wird die Lösung auf 60° erwärmt, so zersetzt sie sich unter Quecksilberoxydabscheidung und Bildung von Harnstoff, Guanidin etc.

*Wirkung des Schwefelwasserstoffes auf Knallquecksilber*. Nach Liebig, Kekulé u. A. wird das Knallquecksilber, unter Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff in Schwefelcyanammonium und Kohlensäure zerlegt. Vf. fand, dass beide nur secundäre Zersetzungsproducte sind. Er liess trocknen Schwefelwasserstoff auf Knallquecksilber unter wasserfreiem Aether wirken und erhielt einen nach der Formel $C_5H_6N_4O_6S_3$ zusammengesetzten Körper, der sich sehr leicht, bei Sommertemperatur schon in wenig Stunden, in Kohlensäure, Sulphocyansäure und freien Schwefel zersetzt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1177.)

**C. L. Jackson**, Notiz über *Derivate des Tribrombenzols aus Tribromanilin*: Nitrotribrombenzol, Dinitrotribrombenzol. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1172.)

**H. Schiff**, Ueber das *Benzolschema* mit dreifacher Bindung der Kohlenstoffatome (Ber. Chem. Ges. **8**. 1200.)

**W. Körner**, Ueber den orientirenden Einfluss, welchen eine *im Benzol enthaltene Gruppe* auf die Bildung weiterer Substitutionsproducte ausübt. (Gazz. Chim. **4**. 437; Ber. Chem. Ges. **8**. 1200.)

**P. T. Austen**, Notiz über neue *Brombenzolderivate*. Das Dibrombenzol von Rees wurde mit siedender Salpeterschwefelsäure nitrirt. Man erhielt zolllange weisse, stark glänzende, nadelförmige Krystalle von *Dinitrodibrombenzol*. Schmelzp. 158°. Dieses wurde mit Ammoniumcarbonat auf 100° im geschlossenen Rohre erhitzt und das Product mit Amylnitrit behandelt, welches ohne Zufuhr von Wärme darauf reagirt. Der so erhaltene Körper war *Bromdinitrobenzol*. Schmelzp. 87°. Neben dem obigen Dinitrodibrombenzol wurde noch ein zweites bei 120° schmelzendes, in kleinen weissen glänzenden Krystallen erhalten, welches mit Ammoniak bei 100° ein Bromdinitranilin, zwischen 165 und 170° schmelzend, giebt. Endlich war noch ein dritter Körper entstanden, der mit alkoholischem Ammoniak schon in der Kälte in Bromdinitranilin übergeht.

Dinitromonobrombenzol, mit Rhodankalium bei Gegenwart von wässerigem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, lieferte Kohlensäure und eine in bernsteingelben Krystallen anschiessende Substanz, unzweifelhaft ein Analogon des Körpers, welchen Clemm durch die Einwirkung von Rhodanammonium auf Pikrylchlorür erhalten hat. Lässt man die Reaction sich bei 160° vollenden, so entsteht unter noch reichlicher Gasentwickelung eine krystallinische Verbindung von etwas anderen Eigenschaften. Die Analyse der letzteren führte zu der Formel $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1182.)

**H. Schiff**, Ueber den *Siedepunkt des Parakresols*. Die reine Verbindung fing mit Platin in der Flüssigkeit bei 197° zu sieden an. Der grösste Theil ging dann zwischen 198—199° über und für die letzten Antheile stieg der Siedepunkt nicht über 200°. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1201.)

**Gr. Cole**, Ueber *Benzselenaldehyd*. Die Darstellung dieses dem Bittermandelöle entsprechenden Selenkörpers, $C_7H_6Se$, gelingt ohne Schwierigkeit durch Einwirkung von Selenkalium auf Benzalchlorid. Das Selenbittermandelöl krystallisirt in gelben Nadeln, welche einen sehr unangenehmen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 70°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich sowohl in kaltem als in heissem Wasser. Auf die ätherische Lösung des Aldehyds wirkt trocknes Ammoniak gar nicht ein, auch nach dreistündigem Erhitzen mit Blausäure und Salzsäure auf 100° im zugeschmolzenen Rohre blieb er unverändert. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1165.)

**C. L. Jackson**, Ueber die *Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Acetanilid*. Nach Brakebusch (Inauguraldissert. 1873) soll durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetanilid Tolunitril entstehen. Vf. hat diese Versuche verschiedentlich wiederholt, dabei aber immer nur Essigsäure und salzs. Anilin erhalten. Auch andere wasserentziehende Mittel (Zinkchlorid, Calciumchlorid, Phosphorsäureanhydrid) gaben niemals ein Nitril. Das Acetanilid

verhält sich also anders als das Formaldehyd, von welchem Hofmann (C.-Bl. 1868. 225) gezeigt hat, dass es bei der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln theilweise in Benzonitril übergeht. Vf. erklärt dies aus der Structur beider Verbindungen. (Ber. Chem. Ges. 8. 1170.)

**P. Friese**, Zur Kenntniss der *gemischten Azoverbindungen*. Die Einwirkung von Natriumnitromethan auf Diazobenzolnitrat verläuft insofern etwas anders als die entsprechende Reaction in der Aethylreihe, als bei Anwendung concentrirter Lösungen vollkommene Verharzung eintritt. Sehr leicht gelingt indessen die Reindarstellung des Azonitromethylbenzols (Azonitromethylphenyl), $C_6H_5-N_2-CH_2NO_2$, bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kirschrothen, feinen, verfilzten Nadeln, welche einen prächtigen Atlasglanz besitzen; schmilzt bei 153° unter Zersetzung und Gasentwickelung, verpufft bei stärkerem Erhitzen, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Petroleum und Schwefelkohlenstoff. Aus letzterer Lösung krystallisirt es in grösseren, innig verwachsenen Prismen, die an Farbe und Glanz der krystallisirten Chromsäure gleichen; in dieser Form darf es zu den schönsten Körpern der organischen Chemie gezählt werden. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit höchst intensiver, gesättigt blauvioletter Farbe, so dass man mit einem kaum wägbaren Stäubchen sehr grosse Mengen Schwefelsäure prachtvoll tiefviolet färben kann. Aus dieser Schwefelsäurelösung fällt Wasser die Substanz wieder in rothen Flocken. Diese Reaction erinnert in Bezug auf Schönheit und Empfindlichkeit sehr an die Liebermann'sche Chrysochinonreaction. (Ber. Chem. Ges. 8. 1078.)

**Kaeta Ukimori Matsmoto**, Ueber *Phenyloxycrotonsäure (Zimmtmandelsäure)*. Die schon vor mehr als 40 Jahren durch Winkler bekannt gewordene Reaction zur Darstellung der Mandelsäure (Phenyloxyessigsäure), welche darin besteht, dass man blausäurehaltiges Bittermandelöl mit Salzsäure kocht, und die später als eine allgemeine auf alle einfachen Aldehyde anwendbare erkannt worden ist, hat Vf. benutzt, um aus Zimmtaldehyd (Phenylallylaldehyd) die entsprechende Oxysäure darzustellen. Zimmtaldehyd, nach dem Verfahren von Bertagnini aus käuflichem Zimmtöle dargestellt, wurde mit 12 procent. Blausäure und conc. Salzsäure am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt und dadurch eine Säure gewonnen, welche sich von der Zimmtsäure wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie ein in heissem Wasser lösliches Bleisalz bildet. Durch dieses Verhalten liess sie sich isoliren. Sie entsteht nach der Gleichung

$$C_6H_5-CH=CH-CHO + HCN + 2H_2O + HCl = C_6H_5-CH=CH-CHOH-COOH + NH_4Cl.$$

Die *Phenyloxycrotonsäure*, wie sie ihrer Entstehung gemäss genannt werden muss, bildet farblose durchsichtige Krystallnadeln, deren Schmelzp. bei 115° (unc.) liegt; sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich; sie ist eine zweiatomige einbasische Säure und bildet wohlcharakterisirte Salze, indem das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Metalle ersetzt wird. Sie enthält, wie die Zimmtsäure, in der Seitenkette einen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest und muss wie diese durch Addition von 2 At. Brom in eine gesättigte Verbindung übergehen. In der That konnte Vf. durch Einwirkung stark verdünnter Bromdämpfe im Anfange des Versuches eine Gewichtszunahme, ohne dass Bromwasserstoffsäure gebildet wurde, also eine directe Bromaddition nachweisen; aber in einer späteren Periode wirkte das Brom auch substituirend ein. (Ber. Chem. Ges. 8. 1144.)

**Alfr. Raab**, Ueber einige *Derivate des Cuminaldehyds*: 1. *Phenylpropylglykolsäure*. Diese der Mandelsäure homologe Säure der Cuminreihe wurde durch dieselbe Reaction, die Matsmato (s. d. vor. Mitth.) zur Darstellung der Phenyloxycrotonsäure angewendet hatte, aus Cuminaldehyd, Blausäure und Salzsäure erhalten. Die Darstellung gelang nur, als man die Substanz in geschlossenen Röhren auf 120—130° erhitzte. Die Ausbeute war gering. — 2. *Cuminyldiacetimid* entsteht durch Vereinigung von 2 Mol. Acetamid mit 1 Mol. Cuminaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser. — 3. *Cuminyldibenzimid* wurde durch Einwirkung von 2 Mol. Benzamid auf 1 Mol. Cuminaldehyd erhalten. — 4. *Cumenylharnstoff*. Auf Veranlassung von Hofmann versuchte Vf. aus Cuminol das Cumenylsenföl darzustellen. Zuerst wurde das Cumenol nach der Methode von Kraut durch Einwirkung von alkoholischem Kali in Cumenylalkohol und dieser dann durch gasförmige Salzsäure in Cumenylchlorid umgewandelt. Letzteres kochte man mit überschüssigem Silbercyanat einige Minuten und destillirte das dadurch gebildete Cyanat ab. Dieses bildet zuerst eine gelblich gefärbte klare Flüssigkeit, die sich jedoch, offenbar durch Bildung von Cyanurat, rasch trübt u. nach und nach ein dickes Fluidum bildet. Bis jetzt gelang es noch nicht, den Körper zur Analyse rein darzustellen. Die Existenz des Cyanats liess sich jedoch leicht durch die Bildung des Harnstoffes beweisen. In der That gesteht das frisch abdestillirte Cyanat bei Berührung mit Ammoniak unter Wärmeentwickelung alsbald zu einer krystallinischen Masse. Diese wurde in kochendem Wasser gelöst. Aus dem Filtrate schied sich beim Erkalten eine in prachtvollen kleinen Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 133° schmolz. Sie erwies sich als Cumenylharnstoff. — In ähnlicher Weise entsteht durch Behandlung des Cyanats mit Anilin der Phenylcumenylharnstoff,

welcher in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich ist, in kleinen feinen Nadeln krystallisirt und bei 146° schmilzt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1148.)

**J. Guareschi**, Ueber die *Einwirkung des geschmolzenen Harnstoffes auf Asparagin*. Die Versuche von Grimaux (C.-Bl. 1875. 372) haben den Vf. zu einer vorläufigen Mittheilung über diesen Gegenstand veranlasst. Er schmolz gleiche Theile Harnstoff und Asparagin bei 130—140° und löste die Schmelze in Wasser. Daraus erhielt er eine farblose Substanz, welche bei 190° Ammoniak verliert und bei 220—230° schmilzt. Dieselbe zeigt sich in ihrem Verhalten verschieden von der von Grimaux beschriebenen. Aus der Mutterlauge erhielt Vf. noch eine andere Substanz. Asparaginsäure verhielt sich wie das Asparagin. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1199.)

**R. B. Warder**, Notiz über *Phenylenharnstoff*. Derselbe bildet sich leicht durch Digestion von Kaliumcyanat mit salzs. Phenylendiamin. Es entsteht eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, welche sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder aus verdünnten Säuren (Salzsäure oder Essigsäure) leicht reinigen lässt. Man erhält auf diese Weise Krystalle, welche in heissem Wasser schwer löslich, noch weniger löslich in Alkohol sind. Gewöhnlich sind sie etwas röthlich gefärbt. Durch Sublimation können, obwohl unter grossem Verluste an Substanz, farblose, sternförmig gruppirte Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Die Analyse führte zu der Formel $N_4\{(CO)_2(C_6H_4)H_2$. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1180.)

**D. Mc. Creath**, Einwirkung von *Säureanhydriden auf Guanidin und Guanidinderivate*. Vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 341) hat Vf. mitgetheilt, dass man durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Triphenylguanidin ein dibenzoylirtes Derivat des letzteren erhält. Behandelt man dagegen Diphenylguanidin mit Essigsäureanhydrid, so verläuft die Reaction anders. Man erhält *acetylirten Monophenylharnstoff* und Acetanilid nach der Gleichung

$$CH_3(C_6H_5)_2N_3 + (C_2H_3O)_2O = CH_3(C_6H_5)(C_2H_3O)N_2O + (C_6H_5)(C_2H_3O)HN.$$

Derselbe Körper lässt sich auch direct aus dem Monophenylharnstoffe darstellen, wenn man ihn mit Essigsäureanhydrid erhitzt; er entsteht in diesem Falle einfach unter Wasseraustritt nach

$$2[CH_3(C_6H_5)N_2O] + (C_2H_3O)_2O = 2[CH_3(C_6H_5)(C_2H_3O)N_2O] + H_2O.$$

Wenn man Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt, so entsteht *Monoacetyldiphenylharnstoff* und daneben Acetamid

$$CH_3(C_6H_5)_2N_3 + (C_2H_3O)_2O = CH(C_6H_5)_2(C_2H_3O)N_2O + (C_2H_5O)H_2N.$$

Hierbei entwickelt sich etwas Kohlensäure, wahrscheinlich in Folge einer partiellen Zersetzung des Harnstoffes.

Urethan giebt mit Essigsäureanhydrid bei 100° Monoacetylurethan, welches Salomon durch Behandlung von Urethan mit Acetylchlorid gewonnen hat. Bei 150° erhält man nur Acetamid, Essigäther und Kohlensäure. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1181.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**C. Bettelli**, Ueber das *Oleandrin*. Dasselbe ist bereits 1861 von Lukowski beschrieben worden. Vf. hat es nach den Angaben desselben dargestellt und als hellgelbe, kaum krystallinische Substanz erhalten. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Olivenöl; erweicht bei 56°, ist bei 70—75° ein grünliches Oel und bräunt sich oberhalb 170°. Bis 240° erhitzt verliert das Oleandrin seine Löslichkeit in Wasser und seine Giftigkeit, aber die Lösung in verdünntem Alkohol zeigt noch die Reactionen des Alkaloids Das Chloralhydrat erhielt Vf. krystallisirt. Bezüglich des physiologischen und chemischen Verhaltens bestätigt Vf., bis auf kleine Abweichungen, die früheren Angaben über die Giftigkeit, u. erweitert erstere durch Mittheilung neuerer Versuche, letztere durch Angabe verschiedener Farbenreactionen. Analysen sind vorerst nicht mitgetheilt. — Das *Pseudocurarin*, welches Lukowski neben dem Oleandrin erhielt, hält Vf. für ein Gemenge verschiedener normaler Pflanzenbestandtheile, vielleicht mit ein wenig Oleandrin. (Bull med. di Bologna **19**. 321; Ber. Chem. Ges. **8**. 1197.)

**A. Fränkel**, Ueber den Einfluss der verminderten *Sauerstoffzufuhr zu den Geweben* auf den *Eiweisszerfall im Thierkörper*. Vf. hat durch Versuche nachgewiesen, dass eine Verminderung der Sauerstoffzufuhr zu den Geweben stets eine Steigerung der Harnstoffausscheidung d. h. also vermehrten Eiweisszerfall zur Folge hat. Er schliesst dies 1. aus den von ihm experimentell festgestellten Wirkungen des behinderten Lungengaswechsels auf den Eiweissumsatz; 2. aus dem Einflusse der Kohlenoxydvergiftung, welche bekanntlich die Folge einer verminderten Sauerstoffzufuhr zu den Geweben ist; 3. aus den von Vort u. Bauer zuerst angestellten Beobachtungen über die Aenderung der Harnstoffausscheidung in Folge umfangreicher Blutentziehungen; 4. aus der Wirkungsweise einer Anzahl von Giften, welche alle das gemeinsam haben, dass unter ihrem Einflusse bei einer sehr erheblichen, bisweilen enormen Steigerung des Eiweisszerfalles die oxydativen Vorgänge eine beträchtliche Verminderung erleiden. Hierher gehört vor Allem die acute Phosphorvergiftung, ferner die Arsen- und endlich die Mineralsäurevergiftungen. Es zählt weiter

höchst wahrscheinlich in diese Kategorie der in seinen Wirkungen nur langsam sich äussernde Alkohol. Den unter 1—3 angeführten Wirkungen der künstlich verminderten Sauerstoffzufuhr zu den Geweben würde sich als weitere Stütze für die hier zu beweisende Thatsache der Effect einer zeitweisen gänzlichen Absperrung der arteriellen Blutzufuhr von einer grösseren Körperpartie anreihen. Eine zutreffende Erklärung für diesen von dem Vf. festgestellten Zusammenhang zwischen verminderter Sauerstoffzufuhr und gesteigerter Harnstoffabscheidung, welche **Traube** gegeben hat, lautet folgendermassen: „Zwei Facta sind es, deren Kenntniss für das Verständniss der Eiweisszersetzung unter normalen Bedingungen von grösster Wichtigkeit ist. Das eine gipfelt in der fast ausschliesslichen Abhängigkeit der Grösse des Eiweissumsatzes von der Menge des jeweilig in den Körper aufgenommenen N haltigen Materials. Mit einer jeden Zunahme des letzteren wächst die Grösse der N-Ausscheidung, während sie umgekehrt mit einer jeden Verminderung desselben sinkt, so dass schliesslich im Eiweisshunger — wenigstens in den späteren Tagen desselben — sich der tägliche Eiweissumsatz auf ein Minimum reducirt. In strengstem Gegensatze zu diesem Factum steht die zweite wichtige hier in Betracht kommende Thatsache, nämlich die, dass gerade diejenige Thätigkeitsäusserung des normalen Organismus, welche neben der Nahrungsaufnahme vom hauptsächlichsten Einfluss auf die Grösse des Stoffumsatzes ist u. mit der Einpumpung beträchtlicher Mengen von Sauerstoff ins Blut einhergeht, die mechanische Arbeit auf den Umfang der Eiweisszersetzung von gar keiner Wirkung ist. Aus beiden Thatsachen ziehen wir folgende gewichtige Schlüsse: einmal, dass die Grösse der Eiweisszersetzung und mithin der Harnstoffbildung in keiner absoluten Beziehung zu dem Umfang der oxydativen Vorgänge im Körper steht, wie überhaupt die chemische Einwirkung des Organismus auf die Eiweisskörper primo loco kein Oxydationsprocess ist*; sodann aber, dass dem Thierkörper die Eigenthümlichkeit zukommt, kein lebendes, sondern nur abgestorbenes eiweisshaltiges Gewebsmaterial zersetzen zu können und dass allein die Menge des letzteren, sei es, dass dasselbe von aussen in den Körper eingeführt oder in diesem selber erzeugt ist, bestimmend auf die Grösse des Eiweissumsatzes wirkt.** Es lässt sich nämlich unschwer zeigen, dass auch die während des completen Eiweisshungers Statt findende, im Uebrigen auf ein Minimum beschränkte Harnstoffbildung alleinige Folge eines in geringem Umfange fortdauernd Statt findenden Absterbens lebendigen Gewebes, resp. zelliger Organismen (z. B. rother Blutkörperchen, Drüsenzellen etc.) ist. In diesem Fundamentalsatze der Stoffwechsellehre, dass die zersetzenden Einflüsse des thierischen Körpers den lebenden Geweben gegenüber machtlos sind, während das abgestorbene Material denselben sofort und zum grössten Theile unterliegt, ist nun der Schlüssel für die oben mitgetheilte Wirkung der verminderten O-Zufuhr zu den Geweben gegeben. Dieselbe ist eben nur der Ausdruck eines in weiterem Umfange erfolgenden Absterbens, eines nekrobiotischen Processes an den Geweben, wie ein solcher bei dem allbekannt deletären Einflusse des Sauerstoffmangels auf die Existenz ganzer lebender Organismen, sowie einzelner Organe und Organbestandtheile leicht verständlich ist.“ — Vf. knüpft hieran noch weitere Schlussfolgerungen in Bezug auf die Harnstoffausscheidung unter pathologischen Verhältnissen und spricht schliesslich mit Rücksicht auf die *Theorie der Harnstoffbildung* die Ansicht aus, dass dieselbe vorzugsweise auf einer Reihe von Spaltungs- und synthetischen Processen beruht und, wenn überhaupt, nur mit geringer Sauerstoffaufnahme verknüpft ist. (Med. C.-Bl. 1875. 739.)

**K. Weiske, M. Schrodt, R. Pott u. O. Kellner.** I. Ueber den *Einfluss des Scheerens* bei Schafen auf *Verdaulichkeit des Futters und Stickstoffumsatz.* — II. Ueber die *Wirkung von Arsenikbeigaben auf Futterausnützung und Stoffwechsel.* Für beide Versuchsreihen dienten zu Versuchsthieren zwei Hammel, welche in einer Periode in ungeschorenem und in einer zweiten in geschorenem Zustande qualitativ dasselbe Futter erhielten. In beiden Perioden wurden Harn und Faeces je acht Tage hindurch gesammelt und untersucht, wobei sich für die Verdaulichkeit des Futters folgende Zahlen ergaben:

In Periode I 64,03 org. Subst., 60,56 Nh 59,25 Fett, 56,87 Rohfaser 68,58 Nfr, 29,06 p. c. Asche.
In Periode II 63,69 org. Subst., 60,06 Nh 60,41 Fett, 55,43 Rohfaser 68,39 Nfr., 25,51 p. c. Asche.

Das Futter war demnach von den geschorenen Thieren nicht besser verdaut worden als von den ungeschorenen, obwohl sich in der zweiten Periode eine wesentlich gesteigerte Fressust bemerkbar machte. Es ergab sich ferner, dass nach der Schur weniger Wasser consumirt wurde, als vor derselben, dass also durch Respiration und Perspiration von den Thieren mit voller Wolle mehr Wasser ausgeschieden wurde. Im Harne fanden sich durchschnittlich pro Tag:

* Die letztere Anschauung wird, wie bekannt, seit Langem bereits von Voit vertreten.

** Diese Unterscheidung des Eiweisses in „lebendes und todtes“ steht in keinem Gegensatz zu den von Voit eingeführten Bezeichnungen des Organ- und circulirenden Eiweisses; sie hat aber, wie aus dem Folgenden hervorgeht, den Vorzug, der Deutung des Thatsächlichen eine weitere Fassung zu leihen.

in Periode I bei Hammel I 10,54 Grm. N, bei Hammel II 10,78 Grm. N
in Periode II bei Hammel I 11,68 Grm. N, bei Hammel II 11,66 Grm. N.

Demnach hatte sich der Stickstoffumsatz bei beiden Thieren nach der Schur nicht unwesentlich gesteigert und der Stickstoff- respective Fleisch-Ansatz in ungefähr demselben Maasse vermindert. Für die Praxis lässt sich aus dem Versuche folgern, dass der Vortheil des Scheerens für die Mast ausschliesslich in der dadurch erzeugten Fresslust zu suchen ist, welche die Thiere zur Aufnahme grösserer Futtermassen geneigt macht.

Im Anschlusse an diesen Versuch bekommen die Thiere zu ganz demselben Futter kleine Mengen arseniger Säure, wodurch eine Vermehrung des Lebendgewichtes eintrat. Vom Futter wurde verdaut:

67,28 org. Subst.. 63,28 Nh, 63,41 Fett, 62,05 Rohfaser 77,83 Nfr. 26,43 p. c. Asche.

gegen oben ein Plus von

3,59 org. Subst., 3,22 Nh, 3,00, Fett, 6,22 Rohfaser, 3,44 Nfr., 0,92 p. c. Asche.

Die Arsenikbeigabe hatte demnach eine bessere Ausnützung des Futters verursacht. Zugleich fand bei beiden Thieren ein stärkerer Wasserconsum und ein merklich geringerer Stickstoffumsatz Statt. Es wurden im Harne durchschnittlich ausgeschieden

von Hammel I 10,93 Grm. N, von Hammel II 10,47 Grm. N.

Die in Folge der Arsenikbeigabe Statt findende Vermehrung des Lebendgewichtes rührt demnach zum Teil wenigstens von Fleischansatz her, der durch bessere Ausnützung des Futters und Verlangsamung des Stoffwechsels (geringere N-Ausscheidung im Harne) hervorgerufen wird. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Graz 1875. 84.)

**Tobin,** Neue *Ventilationsmethode.* Die Luft tritt durch zahlreiche Röhren, deren Querschnitte halbkreisförmig und etwa 4—5 Quadratemtr. gross sind, ein. Diese sind dicht an den Wänden senkrecht gestellt, biegen sich unter dem Fussboden rechtwinklig um und lassen äussere kältere Luft eintreten, welche an den Wänden in die Höhe steigt, ohne sich mit der warmen Stubenluft sogleich zu mischen. Die Höhe der Röhren beträgt etwa $1^1/_2$—$1^1/_2$ Mtr. Der aufsteigende Luftstrom hat genügende Geschwindigkeit, um bis über Kopfeshöhe der Bewohner zu gelangen und sich erst oben mit der Zimmerluft zu mischen, wodurch jeder Zug vermieden wird. (Pol. Notizbl. **30.** 297.)

## 8. Technische Chemie.

**W. Thorn,** *Reinigung der Schwefelsäure von Arsen* mit unterschwefligsaurem Natron. Die Abscheidung des Arsens aus der Kammersäure durch Schwefelwasserstoff, wie sie namentlich in den Freiberger Hütten ausgeführt wird, hat wegen des unangenehmen Arbeitens mit Schwefelwasserstoff und den dazu erforderlichen kostspieligen Apparaten wenig Eingang gefunden. Die Anwendung des unterschwefligs. Natriums zu demselben Zwecke scheint wenig bekannt zu sein. Das Verfahren ist folgendes: Kammersäure von 50° B wird in einem Bleireservoir auf 70—80° erwärmt, die erforderliche Menge unterschwefligs. Natriums (entsprechend dem Arsengehalte der Säure, welcher bei Anwendung derselben Kiessorte nahezu constant bleibt) in Wasser gelöst oder als Pulver zugesetzt und gut durchgerührt. Das Schwefelarsen scheidet sich in gelben Flocken aus, welche sich zusammenballen und auf der Säure schwimmen; dieselben bleiben nach dem Abziehen der Säure am Boden des Reservoirs zurück, worauf eine neue Partie Säure gereinigt wird. Erst nachdem sich eine grössere Quantität angesammelt hat, wird dasselbe entfernt und von anhängender Schwefelsäure gewaschen. Die Ausführung ist äusserst einfach und tritt bei guter Vertheilung des unterschwefligs. Natriums und Vermeidung eines Ueberschusses von demselben nur wenig schweflige Säure auf. Die gereinigte Schwefelsäure enthält 0,3—0,4 p. c. schwefels. Natrium, welche Verunreinigung jedoch bei den meisten Verwendungen unschädlich ist. Der durchschnittliche Arsengehalt der Kammersäure von 50° B. betrug 0,098 p. c., der gereinigten Säure 0,004 p. c. (Pol. J. **219.** 495.)

**A. Frank,** Ueber die *Stassfurter Kali-Industrie.* Separatabdruck aus dem amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung. (Pol. J. **27.** 388. 496.)

**Al. Heppner,** Beschreibung der k. Würtembergischen *Saline Friedrichshall.* (Oesterr. Ztschr. **23.** 414.)

**H. Frühling,** Ueber die *Verwendbarkeit des Wasserglases in der Bautechnik.* (Pol. J. **217.** 421.)

**A. Greiner,** Ueber die *Definition des Stahles.* Vortrag gehalten im Ing.-Ver. von Lüttich. Uebersetzt von Max Kupelwieser. (Oesterr. Ztschr. **23.** 403. 412.)

**Laubmann,** Die bayerische **Eisenindustrie.** (B.- und Hüttenm. Z. **34.** 350.)

**Heyl,** Ueber die *Pflug'sche Anstrichfarbe* sogen. *Platinfarbe.* Vf. hat zinkgraue Platinfarbe bei Renovation des Anstrichs der hiesigen Eisenbahn-Rheinbrücke in Anwendung gebracht, welche in dickflüssiger Form von Kitzingen geliefert und nach Anweisung des Herrn Pflug dahier mit Leinölfirniss gemischt wurde. Die Farbe liess sich sehr gut streichen und wurde von den Arbeitern der früher verwendeten Silicatfarbe vorgezogen. Es genügte

ein einmaliger Anstrich vollkommen, die von der Luft zersetzte frühere Farbe u. die vielen Rostflecken hinreichend zu decken und hoffe ich einen zuverlässigen Schutz gegen die Einflüsse der Witterung erlangt zu haben. Die Farbe wird nach einiger Zeit steinhart und ist schwer mit dem Messer abzuschaben, dabei behält sie einen schönen Metallglanz, der bis jetzt (½ Jahr) noch keine Einbusse erlitten hat. Der Verbrauch an Farbe bei einmaligem Anstriche betrug pro Quadratmtr. 0,150 Kilo u. kostete 8,25 kr., bei zweimaligem Anstriche berechneten sich die Anstrichkosten (ohne Arbeitslohn) pr. Quadratmtr. auf circa 12 kr. Probeweise wurde die Platinfarbe auf eine sehr verrostete Eisenfläche gestrichen und beobachtet, dass die Farbe vollständig erhärtete und mit dem Messer sehr schwer abzukratzen war. Diese Eigenschaft der Platinfarbe ist merkwürdig u. scheint Pflug selbst unbekannt zu sein. Vergleichende Proben zwischen Anstrichen mit Platinfarbe, Bleimennige, Eisenmennige, Zinkfarbe, Silicatfarbe und Graphit sprechen entschieden zu Gunsten der hier in Rede stehenden Farbe und glaubt Vf. behaupten zu dürfen, dass Platinfarbe die beste, aber auch in der ersten Herstellung die theuerste ist. Der Vorgang im Verlaufe der Zeit scheint bei den verschiedenen Farben folgender zu sein: 1. Platinfarbe und Bleimennige bilden bald eine vollständig harte Masse, aus der das Leinöl sich nicht mehr verflüchtigt. 2. Eisenmennige, Zinkfarbe und Silicatfarbe bleiben, so lange das Leinöl noch nicht ganz verflüchtigt ist, weich, verlieren aber immer mehr durch Verflüchtigung des Leinöls an Körper, bis zuletzt nur noch das blosse Pulver übrig bleibt, das dann mit der Zeit abgewaschen wird. 3. Graphit- und die betreffenden Mischfarben verlieren das Leinöl noch viel rascher als die unter 2. angeführte Kategorie von Farben und es wird daher auch das Abwaschen des restirenden Pulvers verhältnissmässig früher erfolgen, wenn dieses nicht eine besondere Haftbarkeit auf dem Eisen erhalten haben sollte, was bis jetzt noch nicht constatirt ist. (Gewerbebl. f. d. Grossh. Hessen 1875. 229; Pol. Notizbl. 30. 267.)

**A. Poirrier**, Erfindungen und Fortschritte auf dem Gebiete der *Anilinfarbenfabrication*. (Must.-Z. 24. 289.)

---

# Ueber die Verwendbarkeit des Broms in der Hydrometallurgie, der Probirkunst und der chemischen Technologie,

I.

von

Rudolf Wagner.

Nachdem Berthier, Nicklès, P. Waage, E. Reichardt und H. Kämmerer die Anwendbarkeit des Broms in der chemischen Analyse dargethan, war es an der Zeit, das Brom auch in die Hydrometallurgie und die Fabrication gewisser Producte der chemischen Grossindustrie einzuführen. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass nach Realisirung einiger der im Nachstehenden zu besprechenden Vorschläge der Bromverwendung eine erhebliche Preisreduction des Broms, das in jedem beliebigen, von der Industrie geforderten Quantum beschafft werden kann, eintreten wird.

I. *Hydrometallurgie des Quecksilbers.* Kein zweites Metall wird mit so enormen Verlusten verhüttet wie das Quecksilber. Nach amtlichen Veröffentlichungen betrug in Idria der Quecksilberverlust bei Anwendung

| | von Flammöfen | von Schachtöfen |
|---|---|---|
| 1870 | 46,7 p. c. | 59,0 p. c. |
| 1871 | 37,1 p. c. | 75,0 p. c. |
| 1872 | 48,2 p. c. | 72,0 p. c. |

und selbst bei den Muffelöfen der besten Construction macht der Verlust an Quecksilber immer noch gegen 10 p. c. aus.

Es lag daher nahe, den bei Gold, Silber und Kupfer mit grossem Erfolge betretenen hydrometallurgischen Weg auch bei dem Ausbringen des Quecksilbers einzuschlagen. Man versuchte Kupferchlorid, man schlug ferner Natriumsulphhydrat (vgl. R. Wagner's Methode, Wagner's Jahresber. 1865. 216; 1872. 214) als Lösungs-

mittel des Quecksilbersulphurets vor, ohne jedoch daraus ein den praktischen Bedürfnissen genügendes Resultat zu erzielen.

Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher Zinnober von wässeriger Bromlösung zu Quecksilberbromid, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure gelöst wird (meines Wissens zuerst von E. Reichardt [Arch. d. Pharm. 2. 8] beobachtet), wurde ich veranlasst, Idrianer und Pfälzer Quecksilbererze im gepulverten Zustande mit gesättigtem Bromwasser (ca. 3 p. c. Brom enthaltend), oder mit einer Lösung von Brom in conc. Salzsäure (die nach P. Waage etwa 13 p. c. Brom enthält) zu digeriren. Nach mehrtägiger Digestion in verschlossenen Glasgefässen war dem Erze das Sulphuret so gut wie vollständig entzogen, wenn das Brom im Ueberschusse angewendet worden war, somit die über dem erschöpften Erze stehende Flüssigkeit noch eine gelbliche Farbe besass. Metallisches Quecksilber wird durch eine salzsaure Lösung von Brom gleichfalls in Quecksilberbromid übergeführt.

1 Molekül Zinnober bedarf zur Lösung 4 Mol. Brom:

$$\alpha.\ HgS + 4Br_2 + 4H_2O = HgBr_2 + H_2SO_4 + 6BrH.$$

Die Einwirkung des Broms erstreckt sich zunächst auf das Quecksilber und erst später geht die Oxydation des durch Zinnoberpartikelchen stets noch roth gefärbten Schwefels vor sich. Es wäre daher, will man eine gewisse Menge Quecksilber Preisgeben, denkbar, dass die Zinnoberzersetzung auch mit weniger Brom ungefähr nach folgendem Schema ausgeführt werden könnte:

$$\beta.\ HgS + Br_2 = HgBr_2 + S.$$

Das den Zinnober begleitende Gestein (Quarz, Kalkspath, Spatheisenstein) ist selbstverständlich auf die Zusammensetzung der Quecksilberlösung von Einfluss.*

Das Quecksilber wird aus der Flüssigkeit als schwarzes Sulphid durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas (nach dem bekannten Sinding'schen Verfahren dargestellt) gefällt und das Schwefelquecksilber nach dem Trocknen durch Zuschläge zersetzt.

Die vom Quecksilber befreite Flüssigkeit, neben Schwefelsäure nur Bromwasserstoffsäure enthaltend, wird auf Bromcalcium, Brombarium und ähnliche Präparate verarbeitet, wenn nicht in der Praxis Mittel und Wege gefunden werden, sie von Neuem zur Zinnoberlösung zu verwenden.

Der Brombedarf hierbei ist ein sehr bedeutender. Für je 1 Ctr. gewonnenen Quecksilbers finden sich $3^1/_5$ Ctr. Brom als Bromwasserstoff in der Lösung. Die von mir in Vorschlag gebrachte Gewinnung des Quecksilbers auf nassem Wege ist daher nur dann realisirbar, wenn mit der Darstellung des Quecksilbers die der Brompräparate parallel geht. Es bedarf kaum des Hinweises, dass es gegebenen Falles rationeller sein wird, die Quecksilberlösung nicht auf Metall, sondern direct auf Quecksilberpräparate zu verarbeiten. Es könnte möglicher Weise das Quecksilberbromid zum Kyanisiren der Bahnschwellen sofort als Lösung in den Imprägniranstalten Verwendung finden.

II. *Feinen des Goldes.* Eine Lösung von Brom in Wasser oder besser in Salzsäure, ebenso auch ein Gemisch von Bromwasserstoffsäure (Bromkönigswasser) löst metallisches Gold (Feingold) überaus leicht zu Goldbromid auf. Letztere Verbindung giebt beim Erhitzen alles Brom ab und hinterlässt das Gold in metallischer Form. Das Brom verhält sich daher in dieser Hinsicht dem Chlor durchaus analog. Es würde das Brom somit ein vortreffliches Mittel darbieten, alle die Dehnbarkeit des Goldes schädigenden Metalle (Blei, Wismuth, Antimon, Tellur) aus dem Golde zu entfernen, wenn man zu diesem Metalle im geschmolzenen Zustande eine gewisse Menge Goldbromid setzte.

---

* Bei der Analyse und Prüfung des käuflichen Zinnobers führt die Anwendung von Bromwasser minder beschwerlich zum Ziele als das jüngst von Gramp (Journ. f. prakt. Chem. 1875. II. 77) befolgte und empfohlene Verfahren.

Dass in dem sinnreichen und bewährten Affinationsverfahren von T. B. Miller in Sidney (vergl. Wagner's Jahresber. 1869. 123; 1870. 101; 1872. 148) die Trennung des Silbers vom Golde unter Umständen besser durch eingeleitete Bromdämpfe als durch Chlorgas bewirkt werden könnte, ist sehr wahrscheinlich.

III. *Goldextraction mittels Brom.* Der von C. F. Plattner (Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde, herausg. von Th. Richter. Freiburg, 1863. 2. 286) im J. 1848 in die Hydrometallurgie eingeführte Goldextractionsprocess mittels Chlor, welcher sich ganz besonders zur Entgoldung goldhaltiger Arsenabbrände, Pyritabbrände und goldhaltigen Sandes eignet und noch vortheilhaft angewendet werden kann, wenn andere Processe, wie Amalgamation und Verbleiung, nicht mehr zulässig sind, ist in vielen Fällen einfacher und bequemer ausführbar, wenn man dem Chlor Brom substituirt.

Die Bromirung wird sich als praktisch erweisen bei der Behandlung der Rückstände (Abbrände) von der Gewinnung der Arsenikalien aus Arseneisen, wie sie zu Reichenstein in Schlesien ausgeführt wird. Diese Rückstände bestehen namentlich aus Eisenoxyd, einigen Procenten Arseneisen und 0,0022 bis 0,0024 p. c. Gold.

Die Röstrückstände vieler Pyrite enthalten ausser Zink, Kupfer und Silber auch geringe Mengen von Gold. Nachdem aus den Abbränden in bekannter Weise durch Wasserlaugerei Zink, Kupfer und Silber in Lösung gebracht wurden, wird das Silber entweder nach Claudet durch Jodcalcium als Silberjodid oder nach Gibb's Methode mittels Schwefelwasserstoff nebst einem geringen Antheile des Kupfers als Silbersulphuret gefällt. Das Gold bleibt hierbei in regulinischer Gestalt in den wesentlich aus Eisenoxyd bestehenden Abbränden und kann daraus durch Anrühren derselben mit Bromlösung und Absaugen der eisenhaltigen Goldbromidlösung extrahirt werden. Durch Einleiten von schwefliger Säure, wodurch das überschüssige Brom beseitigt u. das vorhandene Eisenbromid zu Bromür reducirt wird, geht die Ausfällung des Goldes vor sich, nachdem vorher der Ueberschuss an schwefliger Säure durch Erhitzen der Lauge entfernt wurde.

Dass für die Goldextraction aus goldarmem Sande und goldhaltigem Quarz das Brom alle Beachtung verdient, bedarf keiner weiteren Ausführung.

IV. *Platingewinnung auf nassem Wege.* Das von H. Deville und H. Debray vor etwa 15 Jahren in Vorschlag gebrachte Verfahren der Platingewinnung aus rohem Platin mittels Bleiglanz etc. hat in der Platinindustrie nicht viel Anklang gefunden und noch immer findet das seiner Zeit von Wollaston empfohlene Verfahren auf nassem Wege in den grossen Pariser Platinfabriken Anwendung.

Das Behandeln des Rohplatins mit Königswasser ist eine langwierige Arbeit, die bedeutend abgekürzt wird, wenn man anstatt des Königswassers ein Gemisch von Brom oder Bromwasserstoffsäure mit Salpetersäure verwendet.

Seltsamer Weise ist wässerige und salzsaure Bromlösung ohne alle Einwirkung auf Platin, wie bereits P. Waage im J. 1871 beobachtet hat.

Der Indifferentismus des Platins gegen Brom dürfte ein Fingerzeig sein, das Feinen des Platins mittels Brom zu versuchen.

V. Zur *Darstellung* einer ziemlichen Anzahl *chemischer Präparate* erscheint das Brom besonders geeignet. Beispielsweise seien angeführt:

1. Wie E. Reichardt (vergl. Wagner's Jahresber. 1869. 270) im Jahre 1869 schon gezeigt, geht die Umwandlung des Ferrocyankaliums in Ferridcyankalium durch Brom sofort, vollständig und ohne die Bildung der bei der Anwendung von Chlor auftretenden lästigen Nebenproducte vor sich. In der über dem Ferridcyankalium stehenden Mutterlauge ist unreines Bromkalium enthalten, das irgend eine Verwendung als verkäufliches Product finden muss:

$$2\,K_4FeCy_6 + Br_2 = K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,KBr.$$

1 Ctr. Ferrocyankalium erheischt ca. 20 Pfd. käufliches Brom.

2. *Kaliumpermanganat* lässt sich aus dem Manganat (nach STAEDELER) durch Einleitung von Chlorgas in die Lösung des letzteren darstellen. Weit einfacher erfolgt die Permanganatbildung durch Zusatz der erforderlichen Menge von Brom:

$$2\,K_2MnO_4 + Br_2 = 2\,KMnO_4 + 2\,KBr.$$

3. Die *Arsensäure*, welche bis auf die jüngste Zeit herab in der Fuchsinfabrication eine grosse Rolle spielte, wird bekanntlich im Grossen aus der arsenigen Säure dargestellt entweder durch Oxydation derselben mittels Salpetersäure oder durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von fein gemahlenem weissen Arsenik in Wasser. Wendet man anstatt des Chlor Brom an, so nimmt man an der entstehenden und nicht mehr verschwindenden gelblichen Färbung der Flüssigkeit sofort das Ende wahr:

$$As_2O_3 + 5\,H_2O + 2\,Br_2 = 2\,H_3AsO_4 + 4\,BrH.$$

Wie Versuche im Kleinen gezeigt haben, kann die neben der Arsensäure entstandene wässerige Bromwasserstoffsäure ohne Zersetzung von der Arsensäure abdestillirt werden.

4. Die *Phosphorsäure* lässt sich in ähnlicher Weise wie die Arsensäure aus einer Lösung von Brom in Phosphorbromür ($Br_2 + PBr_3$) darstellen. Die Bromwasserstoffsäure lässt sich von der Phosphorsäure ziemlich vollständig durch Destillation trennen, wenn man nicht vorzieht, nach Analogie der von LIEBIG (WAGNER's Jahresbericht 1862. 257) im J. 1862 gegebenen Vorschrift die beiden Säuren (Phosphor- und Bromwasserstoff) in Bariumverbindungen überzuführen u. das unlösliche Bariumphosphat durch Schwefelsäure in Phosphorsäure und Blanc fixe (Barytweiss) umzuwandeln. Der Entdecker des Broms, BALARD, hat schon auf die Zersetzung des Phosphorbromids durch Wasser in Phosphorsäure u. Bromwasserstoff hingewiesen*.

Die Entscheidung der Frage, ob die Darstellung der Phosphorsäure mittels Brom der üblichen mit Hülfe von Salpetersäure vorzuziehen ist, sei den pharmaceutischen Kreisen überlassen. Eine 1863 von F. KLEIN (Ann. d. Chem. u. Pharm. 127. 237) veröffentlichte Arbeit über die Darstellung mehrerer Brommetalle, in welcher der Vf. auffallend genug die als Nebenproduct fallende Phosphorsäure gänzlich ausser Acht lässt, ist in der vorliegenden Frage beachtenswerth.

VI. Die *Fabrication der künstlichen Farbstoffe* hat mit mehr oder weniger Erfolg von dem Brom Gebrauch gemacht. Die Erwartung, die Bromverbindungen der Alkoholradicale an Stelle der entsprechenden Jodide in der Anilinfarbenindustrie zu ausgedehnter Verwendung gelangen zu sehen, hat sich nicht realisirt. Ebenso wenig hat die Fabrication des Alizarins aus dem Anthracen, die in ihren ersten Anfängen sich des Broms zum Bromiren des Anthrachinons bediente, als ein bromconsumirender Gewerbzweig sich erwiesen. In der Darstellung des Cyanins (Chinolinblau) lässt sich das Jod nicht durch Brom ersetzen; dagegen ist die jüngste der Theerfarben, das Morgenroth oder Eosin, ein bromhaltiges Resorcinderivat, nämlich Tetrabromfluoresceïn von der Formel $C_{20}H_8Br_4O_5$.

Das *Chiningrün* (Thalleiochin) lässt sich mit Bromlösung aus Chinin mit grosser Schönheit darstellen. (Vom Verf. mitgetheilt.)

---

*Ueber Darstellung von Bromwasserstoff mittels Phosphorbromür vergl. AUG. KEKULÉ (1864. Ann. d. Chem. u. Pharm. 130. 16, und W. KNOP, Pharm. C.-Bl. 1854. 436.

# Kleine Mittheilungen.

**Stärkemehlgehalt verschiedener grosser Kartoffelknollen**; nach E. Pott. Die Untersuchungen des Vf's. ergaben das bemerkenswerthe Resultat, dass der Gehalt an Stärkemehl mit der Grösse der Knollen steigt und fällt. So zeigten z. B. 20 verschiedene grosse Knollen einer rothen Kartoffelsorte folgenden Stärkemehlgehalt:

| Nr. | Gewicht Grm. | Stärkemehlgehalt p. c. | Nr. | Gewicht Grm. | Stärkemehlgehalt p. c. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 102,38 | 19,41 | 11 | 45,52 | 18,70 |
| 2 | 90,55 | 18,70 | 12 | 43,46 | 18,46 |
| 3 | 76,13 | 21,57 | 13 | 35,58 | 16,35 |
| 4 | 70,87 | 19,89 | 14 | 35,47 | 17,28 |
| 5 | 63,81 | 19,41 | 15 | 31,34 | 16,58 |
| 6 | 65,52 | 17,05 | 16 | 29,11 | 16,81 |
| 7 | 53,81 | 19,41 | 17 | 25,19 | 16,35 |
| 8 | 50,31 | 17,75 | 18 | 24,59 | 18,94 |
| 9 | 48,74 | 17,75 | 19 | 17,36 | 16,35 |
| 10 | 45,83 | 18,94 | 20 | 17,17 | 16,12 |

Die zehn grössten Knollen haben einen durchschnittlichen Gehalt von 19 p. c., die zehn kleinsten einen solchen von 17,2 p. c. Stärkemehl. Diese Erscheinung ist von dem grössten praktischen Interesse und verdient um so mehr berücksichtigt zu werden, als man vielfach fälschlich annimmt, dass die mittelgrossen Knollen jeder Kartoffelvarietät am stärkereichsten seien. Aus vorliegenden Untersuchungen ergiebt sich, dass zum Pflanzen und in Brennereien stets nur möglichst grosse Kartoffelknollen verwendet werden sollten; als Futter- und Speisekartoffeln würden jedoch die kleinsten Knollen vorzuziehen sein, da diese relativ stickstoffreicher sind. (Pol. J. 217. 518.)

**Condensationsvermögen poröser Kohle**; von Melsens. Mit Hülfe des schon früher (C.-Bl. 1874. 575) beschriebenen Apparates hat Vf. ausser den dort erwähnten Versuchen und den über die Synthese von Chlorschwefelsäure und Chlorwasserstoff angestellten (C.-Bl. 1873. 196) noch folgende Beobachtungen gemacht. Die Durchfeuchtung der Kohle mit verschiedenen Flüssigkeiten bietet ein treffliches Mittel zur Beobachtung der Temperaturerhöhung, der Wärmeentwicklung, welche stets mit der Befeuchtung eines festen Körpers durch eine Flüssigkeit verbunden ist. Lässt man verschiedene Flüssigkeiten in einen mit frisch geglühten Kohlenstückchen gefüllten und mit einem empfindlichen in die Mitte der Kohlen gesenkten Thermometer versehenen Glascylinder rinnen, so lässt sich die Statt findende Temperaturerhöhung direct ablesen. Sie beträgt z. B. bei Anwendung von 11 Grm. Kohle und 97 Grm. Brom 30°, ein Effect, welcher auf rein mechanischem Wege nur durch einen 23100 Atmosphären betragenden Druck und entsprechende Compression zu erzielen gewesen wäre. Die Grösse dieser Anziehungskraft lässt es auch begreiflich erscheinen, dass die Kohle selbst beim Erhitzen auf 100° einen Theil des Broms stets hartnäckig zurückhält. Ann. Chim. Phys. [5] 8. 522; Arch. Pharm, [3] 7. 354.)

**Entwickelung eines Bildes ohne vorherige Belichtung**; von Liesegang. Ein auf Glas entwickeltes Kohlebild (Porträt) wurde längere Zeit über einer Schale liegen gelassen, in welcher sich Fluorwasserstofffluornatrium befand. Es entstand hierdurch eine zarte Aetzung, nicht allein der höchsten Lichter, sondern der gesammten Zeichnung in allen Tönen. Nach vollständiger Entfernung aller Gelatinetheilchen und sorgfältiger Reinigung mit Josephpapier wurde die geätzte Platte mit jodirtem Collodion übergossen, gesilbert und mit Entwickler bedeckt. Es entwickelte sich allmälig ein getreues negatives Bild der Aetzung; dieses aus metallglänzendem Silber bestehende Bild befand sich aber nicht auf oder in der Collodionschicht, sondern zwischen Schicht und Glas, so dass es nach Abwaschen der Collodionschicht mittels Aether u. Alkohol unverändert auf der Glasplatte zurückblieb. Es hatte also an den rauhen Stellen des Glases die Reduction begonnen, die bei ungenügend gereinigten Glasplatten vorkommenden Flecken sind gleichfalls Silberniederschläge zwischen Schicht und Glas, deshalb auch von der Glasseite her am besten sichtbar. Phot. Arch. 16. 190.)

**Spectro-elektrische Röhre oder Fulgurator**; nach Delachanal u. Mermet. Dieser bereits C.-Bl. 1875. 545 erwähnte Apparat gestattet mit sehr geringen Mengen von Flüssigkeit, welche obendrein nicht verloren gehen, sondern wieder aufgefangen werden, dass man sehr schöne, eine und lang and auernde Spectren erhalten kann. Der Fulgurator besteht in der Hauptsache aus einer Capillarröhre, in welcher ein Ptatindraht steckt, neben dem gerade noch hinreichender Raum zum

langsamen Durchsickern und Abtropfen einer Flüssigkeit sich befindet. Diese Capillarröhre, welche sich oben zu einem kleinen Reservoir für die zu untersuchende Flüssigkeit erweitert, ist mit Hülfe eines durchbohrten Korkes auf der Mündung eines kleinen cylindrischen Glasgefässes befestigt, in dessen Boden ein zweiter Platindraht so eingeschmolzen ist, dass er dem ersten in nächster Nähe gegenüber steht. Lässt man nun den Funken zwischen beiden Elektroden spielen, so wirkt der elektrische Strom mechanisch auf die Flüssigkeit in der Capillarröhre u. veranlasst ein hinlänglich rasches Hervorquellen leuchtender Tropfen, welche eine bequeme und verlängerte Beobachtung ihres Spektrums gestatten, wenn die betreffende Stelle genau vor die Spalte des Spectroskops gebracht wird. Mit Hülfe einer Pipette lässt sich die im untergestellten Cylinder angesammelte Flüssigkeit wieder in das angedeutete Reservoir verbringen und auf diese Art das Durchtropfen beliebig lange unterhalten, wenn auch die verfügbare Menge noch so gering ist. Selbstverständlich muss der ganze Apparat auf einem Isolirschemel sich befinden. Die Erfinder hoffen mit diesem Apparate selbst quantitative Analysen ausführen zu können. (Ann. Chim. Phys. [5] **3.** 485; Arch. Pharm. [3] **7.** 351.)

**Kupfergewinnung aus Schwefelkiesen mit geringem Kupfergehalte,** von Ca. Jezler. Nachdem das k. ungarische Finanzministerium die zumeist schwefelreichen Kiese von Schmölnitz, welche sich auch durch einen gewissen Kupfergehalt auszeichnen, zum Kaufe ausbietet, dürfte es für manche Schwefelsäurefabrikanten nicht ohne Interesse sein, eine Verarbeitung von kupferarmen Schwefelkiesen kennen zu lernen. Ohne Zweifel kann für den Osten Deutschlands der Import solcher Kiese von Wichtigkeit werden, denn so gut, wie es durch Specialtarife der betreffenden Eisenbahnen möglich ist, Holz (resp. Schnittmaterial) vom äussersten Osten Ungarns nach Nord-West-Deutschland zu bringen, müsste es auf diesem Wege auch möglich sein, Schwefelkiese von Oberungarn wenigstens nach dem Osten Deutschlands zu verfrachten.

Vf. hatte Gelegenheit mit den Abbränden der Schwefelkiese von Borsa-Bánya (Comitat Marmaros, Ungarn), welche ca. 1 p. c. Kupfer enthalten, Versuche über eine Extraction anzustellen, welche zu einem positiven Resultate führten. Die Sodafabrik in Bocsko (im gleichen Comitate) brennt Borsa-Bánya Stückkiese zur Darstellung von Schwefelsäure.

Die Kiese, deren Abbrände das Versuchsmaterial abgaben, waren folgendermaassen zusammengesetzt.

| | | |
|---|---|---|
| Eisen | 35,83 p. c. | |
| Kupfer | 1,01 | |
| Arsen | 2,50 | |
| Kalk | 2,80 | |
| Kiesels., Thonerde | 12,52 | |
| Schwefel | 39,65 | (als Schwefelmetall). |
| Schwefelsäure | 4,60 | |

Ausserdem geringe Mengen Silber, Blei, Magnesia, Natron.

Soll das Kupfer solcher Abbrände nutzbar gemacht werden, d. h. sollen die Einnahmen für das erhaltene Kupfer die Auslagen der Fabrication decken, so ist damit Mahlen, Schmelzen etc. der Rückstände unmöglich. Das einzige Mittel dem Kupfer beizukommen, schien nur noch die Extraction mit Salzsäure, welche in einer Sodafabrik um so eher zur Verfügung steht, als sie nicht in höchst concentrirtem Zustande nöthig ist. Allein die Extraction der Rückstände, wie sie bei der Röstung fallen, gab ein höchst mangelhaftes Resultat. Die natürlichen Eigenschaften der Abbrände unterstützten dagegen die Bemühungen. Dieselben zerfallen nämlich an der Luft unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasser (Thau, Regen) in viel vollkommnerem Maasse als beispielsweise die Abbrände der westphälischen Kiese, so dass von gut abgebrannten Stücken nur ein ganz geringer Kern zurückbleibt. Dieses Zerfallen geschieht unter gleichzeitiger Oxydation, und aus dem abgesiebten Materiale ist nun durch Behandeln mit heisser verdünnter Salzsäure das Kupfer extrahirbar. Als wirksames Agens erwies sich zwar nicht die Salzsäure selbst, sondern das entstehende Eisenchlorid neben freier Salzsäure. Dieses wirkt auf die vorhandenen niederen Schwefelungsstufen des Kupfers, während es selbst zu Chlorür reducirt wird. Der chemische Vorgang bei der hier beschriebenen Extraction ist wohl mit dem Vorschlage von Kopp (Polyt. Journ. **199.** 400) identisch. Geht man aber darauf aus, die Abbrände auch gleichzeitig möglichst zu entschwefeln, so ist eben eine vorhergehende Ausscheidung der schwefelreicheren Theile zu empfehlen. Andererseits ist in einer Sodafabrik Salzsäure, namentlich schwache, immer eher zur Disposition als Salz, die Verwerthung von Salzsäure war im vorliegenden Falle sogar wünschenswerth.

Gleichzeitig mit dem Kupfer treten in der Lösung regelmässig Silber und unter Umständen Blei auf. Die Möglichkeit der Existenz von Silber und Blei in Lösung bei Gegenwart von Salzsäure u. Sulphaten ist bekannt (Lunge, Polyt. J. **214.** 468). Das Verhalten des Bleies ist aber doch bemerkenswerth. Die Lösung desselben geschieht gegen Ende der Operation, wenn die grosse Menge der Sulphate entfernt ist, und nur wenn die Flüssigkeit noch genügend heiss ist. Aus der Lösung scheidet es sich dann beim beginnenden Erkalten als Chlorblei aus. Die Menge des Bleies in den Abbränden ist so gering, dass seine Existenz bei der Analyse Anfangs übersehen wurde; erst die Extractionsversuche führten zu seiner Entdeckung.

Mit den Kiesen zur Verröstung gelangtes Gestein (Thon- und Glimmerschiefer) erleidet dabei eine Aufschliessung, so dass schon der wässerige Auszug der Abbrände beträchtliche Mengen schwefelsaure Thonerde enthält. Bei der Extraction werden dann Thonerde, Kalk etc. in solcher Menge gelöst, dass trotz des durch die Salzsäure bedingten Eisenverlustes die Rückstände noch 45 p. c. Eisen enthalten.

Der Schwefel kann aus gut gerösteten und nachher ordentlich oxydirten Abbränden leicht bis auf 1 p. c. entfernt werden. Doch wird man sich in dieser Richtung nur bemühen, wenn die Möglichkeit vorhanden ist, die Extractionsrückstände als Eisenerz zu verwenden. Mit solchen Rückständen wurden auch in dem k. ungarischen Eisenwerke in Feherpatak Schmelzversuche angestellt, welche die Verwendbarkeit derselben erwiesen. Um dieses Material nicht in Pulverform anwenden zu müssen, wurden unter Zusatz von 5 p. c. Speckkalk oder 8 p. c. eines fetten Ziegelthones (je nach der Natur der übrigen Beschickung) Kugeln geformt, und zwar wurde beim Formen nicht gewöhnliches Wasser, sondern Salzwasser zugesetzt. Nach scharfem Trocknen besitzen diese Kugeln hinlängliche Festigkeit und zerfallen im Feuer nicht. Die Verwendbarkeit solcher Rückstände als Eisenerz ist im Allgemeinen ausser Zweifel (Leithner, Berg- u. Hüttenm.-Z. 33. 20; Polyt. Journ. 211. 349; Hofmann, C.-Bl. 1875. 76), sie werden ja bekanntlich anderwärts in grosser Menge benutzt; es entscheidet im einzelnen Falle aber die locale Nachfrage.

Was die Vollkommenheit der Kupfergewinnung betrifft, so sei bemerkt, dass bei sorgfältiger Arbeit bis 1 p. c. Kupfer ausgezogen wurde, während das verwendete Material 1,03 p. c. führte. Enthielten die rohen Kiese 1,01 p. c. Kupfer, so müssten die Abbrände zwar ca. 1,3 p. c. enthalten. Es hat somit eine Anreicherung von Kupfer in den Kernen Statt gefunden. Das Verhalten derselben wurde nicht weiter untersucht. Sie können je nach dem Gehalte anders verarbeitet, oder nach Möglichkeit im Kiesofen nochmals aufgegeben werden. Dieses könnte nun in der von Kopp angegebenen Weise geschehen, ohne Verwerthung der Rückstände als Eisenerz. Abbrände ohne vorhergegangene Oxydation an der Luft geben bei gleicher Behandlung nur 0,384 p. c. Kupfer. Die Gewichtszunahme bei dieser Oxydation beträgt 2,3 p. c.

Aus den erhaltenen Metalllösungen wurden die in Frage kommenden Metalle durch Eisen gefällt und die Cämentschliche bei einer oberungarischen Gewerkschaft eingelöst. Kupfer und Silber wurden nach Gehalt bezahlt. Bei der Extraction im Grossen blieb das Blei meist in den Rückständen, weil die Temperatur zu dessen Lösung zu niedrig war.

Auf Grund der vorangegangenen Versuche wurde dann auf genannter Fabrik eine Anlage gemacht, welche ca. 50 Ctr. gesiebte Abbrände pro Tag zu verarbeiten im Stande war. In den Extractionsbottichen liegt unten eine Filtrirschicht von 15 Cmtr., aus kaum linsengrossen Quarzkörnern bestehend. Diese bedeckt ein vielfach durchbohrter Holzboden. Unter der Filtrirschicht befindet sich ein hölzerner Hahn, ausserdem mündet in jeden Bottich ein Dampfrohr. Beim Beschicken wird zuerst der Bottich mit Salzsäure von 2 bis 3°B. zur Hälfte angefüllt und diese durch Dampf erhitzt. Ist die Flüssigkeit ordentlich heiss, dann werden die gesiebten Abbrände eingetragen und ferner Dampf zuströmen gelassen. Nun wird der Hahn wenig geöffnet, das Abfliessende, so lange dessen Farbe gelb, zurückgegeben. Nach kurzer Zeit schlägt die Farbe plötzlich in Blau um, worauf die Lösung in die Cämentirbottiche gelassen wird. Das spec. Gew. steigt bis 16°B. Man giebt nun noch mehr Salzsäure, zum Schluss Wasser auf (je nach der Bestimmung der Rückstände) und lässt ganz abfliessen, nachdem das spec Gew. auf $^1/_2$ bis 1° B. gefallen ist.

Das Sieben der Rückstände geschieht durch ein Sieb mit ca. 10 Maschen auf 1 Quadratcmtr. Wendet man wesentlich stärkere Salzsäure an, als oben angegeben, so zerfällt die Masse zu sehr u. verstopft das Filter.

Was nun die Rentabilität dieser Extractionsmethode betrifft, so sei darüber nur bemerkt, dass, wenn derselben die Salzsäure von 20°B. (deren Menge 10—12 p. c. vom Gewichte der gesiebten Abbrände beträgt) mit 50 kr. und das Brucheisen mit 4 fl. ö. W. pro Wiener Centner berechnet, alle übrigen Auslagen ebenfalls in Rechnung gezogen werden, dieselbe ohne Verwerthung der Rückstände doch noch einen, wenn auch nur sehr geringen Ertrag aufweist.

Wie sich die Abbrände der Schmölnitzer Kiese gegen die beschriebene Methode verhalten, konnte ich nicht untersuchen. Eines der genannten Extractionsverfahren wird immer auf dieselbe anzuwenden sein. Von Margiczan bezogene Kiese, welche Vf. zu rösten Gelegenheit hatte, hielten ca. 50 p. c. Schwefel, besassen aber die Eigenschaft im Feuer zu zerspringen, jedoch nicht in dem Maasse, dass dadurch ihre Verwendung wesentlich erschwert wurde, wovon er sich noch vor Kurzem in einer österreichischen Fabrik zu überzeugen Gelegenheit hatte. (Pol. Journ. 217. 478.)

# Technische Notizen.

**Ueber W. Weldon's Verfahren der Regeneration des Mangansuperoxyds bei der Chlorbereitung**; von E. Mylius. Während nach Weldon Manganoxydulhydrat, in Wasser vertheilt, unter der Einwirkung von durch den Brei gepresstem Sauerstoff nur bis zum Manganoxyd, $Mn_2O_3$, hinauf oxydirt wird, ist es möglich, bei Anwesenheit von Kalk oder Magnesia im Ueberschusse sämmtliches Mangan in Superoxyd zu verwandeln. Letzteres aber bleibt mit dem Kalk zu einer Verbindung von der Zusammensetzung $CaO,MnO_2$ oder $CaMnO_3$, Calciummanganit genannt, vereinigt. Dieselbe ist aufzufassen entweder als Analogon des Mangansuperoxydhydrates oder als Manganoxyd, $Mn_2O_3$, in welchem ein Atom Mangan durch Calcium ersetzt ist. Daraus folgt, dass das Molekül Calciummanganit genau so viel Salzsäure bei der Chlordarstellung verbraucht, wie ein Molekül $Mn_2O_3$. Trotzdem empfiehlt es sich, das Manganoxydul unter Beihülfe von Kalk zu oxydiren, da erstens in diesem Falle dieselbe Menge Mangan doppelt so viel zu leisten vermag, als wenn man sie nur in Manganoxyd überführt, und zweitens die Oxydation mit weit grösserer Leichtigkeit bewirkt wird, wenn ein Ueberschuss von Kalk zugegen ist. Letzteres mag daher kommen, dass Manganoxydul in reinem Wasser oder Chlorcalciumlauge etwas löslich ist und dadurch verzögernd auf die Oxydation wirkt. Wenigstens haben Versuche constatirt, dass Mangansalze den Gang der Oxydation bedeutend verlangsamen. Andererseits entsteht bei einem Ueberschusse von Kalk sehr bald eine braune Lösung von Calciummanganit, welche, wie Versuche gelehrt haben, die Sauerstoffaufnahme seitens des Manganoxydulschlammes bedeutend befördert. In neuester Zeit ist es übrigens gelungen, durch vermehrte Luftzufuhr bei verringertem Kalkzusatze die Oxydation des Mangans dennoch zu vollenden, so dass man unter diesen Umständen die Bildung saurer Manganite annehmen kann, etwa von der Zusammensetzung $CaMnO_3,H_2MnO_3$. In der That ist in besonders günstig verlaufenden Operationen Calciummanganit erhalten worden, in welchem auf 2 Mol. Mangansuperoxyd nur 1 Mol. Kalk vorhanden war. In den meisten Fällen zeigt der Manganschlamm folgende Zusammensetzung: 0,8 Mol. $MnO_2$, + 0,2 Mol. $MnO$, u. 0,28 Mol. $CaO$. Dass der Kalk in dem Schlamme chemisch gebunden und nicht als Gemengtheil enthalten ist, folgt daraus, dass das Product vollkommene Neutralität zeigt, und es nicht möglich ist, ihm durch Zuckerlösung Kalk zu entziehen. Uebrigens findet die Oxydation des Manganoxyduls durch Luft auch Statt, wenn man den Kalk durch Baryt, Strontian oder Natron ersetzt. In der Praxis nun wird das Verfahren folgendermassen ausgeführt. Die von einer Chlorentwickelung herstammende Manganlauge wird in Gefässe abgelassen, welche mit Rührvorrichtung versehen sind. In diesen behandelt man sie mit fein zertheiltem kohlensauren Kalk, um die freie Säure abzustumpfen und zugleich das vorhandene Eisen als Oxyd zu fällen. Hierauf wird die Flüssigkeit in Gefässe aufgepumpt, in welchen sie der Klärung überlassen bleibt. Aus den Klärbassins lässt man die klare, neutrale Manganlauge in den Oxydationsapparat, einen eisernen Cylinder von 4 Mtr. Durchmesser und 7,1 Mtr. Höhe, fliessen. In diesen mündet nahe am Boden ein enges Rohr, welches Dampf zuführt, und eine oder mehrere weitere Luftzuleitungsröhren. Nachdem hier die Lauge durch einen Dampfstrom auf 55 bis 75° erwärmt worden ist, lässt man, während gleichzeitig Luft eingeführt wird, aus einem höher gelegenen Gefässe möglichst rasch eine aus fein gesiebtem Kalkhydrat bereitete Kalkmilch zufliessen, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Mangan mehr nachweisbar ist. Dies findet Statt, wenn nicht nur alles Mangan in Oxydul verwandelt worden ist, sondern auch bereits ein Ueberschuss von Kalkhydrat vorhanden ist. Im Allgemeinen braucht man zur Erreichung des bezeichneten Punktes auf 1 Mol. Mangan 1,15 bis 1,45 Mol. Kalk. Während fortwährenden Einleitens von Luft wird nun noch so viel Kalk zugesetzt, dass im Ganzen 1,5 bis 1,6 Mol. Kalk auf ein Mol. Mangan kommen, dass also nach Abzug des zur Bildung von Chlorcalcium erforderlichen Kalkes nur etwa $^1/_2$ Mol. Kalk, nebst 1 Mol. Mangan in dem erzeugten Schlamme vorhanden ist. Dieser, Anfangs von weisser Farbe, wird unter fortwährendem Einfluss von Luft allmälig schwarz. Man bedarf bei einer Cylinderbeschickung, welche 2500 Pfd. $MnO_2$ liefern soll, zur fast vollständigen Oxydation etwa 175000 Cubikfuss Luft und eines Zeitaufwandes von 5 Stunden. Pr. Pfd. $MnO_2$ sind demnach 70 Cubikfuss Luft erforderlich, von deren Sauerstoff 14,8 p. c. wirklich zur Verwendung gelangen. Die Vortheile, welche das Weldon'sche Verfahren darbietet, sind nach seinem Erfinder folgende: Der Salzsäureverbrauch ist ein geringerer, als bei Anwendung von natürlichem Braunstein, so dass, wenigstens in England, bei Anwendung des Weldon'schen Verfahrens 4 Tons Chorkalk mit derselben Menge Salzsäure darzustellen sind, welche nach dem alten Verfahren für 3 Tons erforderlich war. Für Deutschland und den Continent überhaupt mag dieses Verhältniss ein weniger günstiges sein, da das in England gebräuchliche Verfahren, das Chlor aus grossen Apparaten durch Einleiten von Dampf zu entwickeln, weniger ökonomisch ist, als das continentale, bei welchem kleine Chlorentwickler von aussen erhitzt werden. Allein selbst für den Continent ergiebt sich noch für das alte und das neue Verfahren ein Unterschied im Salzsäureverbrauche zu Gunsten des Weldon-Processes. Den Salzsäureconsum für 1 Tons Chlorkalk giebt Weldon zu 3301 Kil. Säure von 21° B an. Ein zweiter Vorzug des Processes liegt darin, dass die Rückstände in einer ganz neutralen Chlorcalciumlauge bestehen, welche man allerwärts ohne Schaden weglaufen lassen kann, während bei dem alten Verfahren die weniger unschuldige saure Manganlauge und die aus den Entwicklern

schwierig zu entfernenden festen Braunsteinrückstände erhalten werden. Ferner ist die für Weldon's Verfahren erforderliche Arbeitskraft geringer, als bei der Chlorentwickelung aus Braunstein, und die Arbeiter werden weit weniger durch Chlor belästigt. Denn da sowohl die Agentien: Manganschlamm, Kalkmilch, Salzsäure, als auch die Rückstände Flüssigkeiten sind, so fällt alles Oeffnen der Entwickler und das Herauskrücken fester Rückstände, also auch jede Gelegenheit zur Verunreinigung der Atmosphäre in dem Gebäude, in welchem die Entwickler stehen, durch Chlor weg. Um die Entwickler zu beschicken oder zu entleeren, genügt das einfache Oeffnen von Hähnen. Endlich arbeitet man mittels des Weldon-Processes weit schneller, als nach dem alten Braunstein-Verfahren, und es genügt eine geringe Anzahl von Sandsteinapparaten. Letzterer Vortheil wird allerdings durch den bedeutenden Oxydationsapparat überwogen. Die Leistungsfähigkeit eines Sandsteinapparates war nach dem alten Verfahren $1^1/_4$ Tons Chlorkalk pr. Woche, während nach Weldon's Verfahren in einer Fabrik in Newcastle ein Sandsteinapparat 45 Tons Chlorkalk liefert, was die Zeitdauer der Oxydation des Manganoxyduls anlangt, so beträgt dieselbe in der genannten Fabrik 4 Stunden für 2500 Kil. $MnO_2$. Es werden also während einer Stunde nahezu 115 Kil. Sauerstoff absorbirt. Die Kosten des Verfahrens in England im Vergleiche mit dem Braunstein-Process sind aus folgenden Angaben Weldon's ersichtlich:

| Weldon-Process. | Braunstein-Process. |
|---|---|
| Arbeitslöhne 10 bis 17 Sh. | Arbeitslöhne 2 Pfd. Sterl. |
| Kohlen 750 Kil. | Braunstein 6 Pfd. Sterl. |
| Kalk 1400 Kil. | Kalk 700 Kil. |
| Kalkstein (zum Sättigen der überschüssigen Säure) 250 Kil. | |

für je 1 Ton Chlorkalk.

Nach vollendeter Oxydation wird der schwarze Manganschlamm in Klärgefässe übergeführt, in welchen man ihn so weit absetzen lässt, dass man sein Volum durch Abheben der überstehenden Chlorcalciumlauge auf die Hälfte reduciren kann. Der so concentrirte Schlamm, welcher in 1 Cubikfuss etwa 4 Pfd. Mangansuperoxyd enthält, wird behufs der Chlorentwickelung wieder in die dazu bestimmten Gefässe abgelassen. Die Verbreitung des Weldon'schen Verfahrens ist in der Zunahme begriffen. Im Anfange des Jahres 1874 wurden darnach in England 50000 Tons Chlorkalk das Jahr producirt, und für weitere 50000 Tons sind Apparate im Bau begriffen. Demnach werden in England am Ende dieses Jahres 100000 Tons Chlorkalk pr. Jahr nach dem Weldon'schen Verfahren producirt werden, während bisher die Jahresproduction (nach dem Braunstein-Verfahren) nur 90000 Tons betrug. In Deutschland arbeitet die chemische Fabrik der Silesia in Saarau schon seit mehreren Jahren vortheilhaft nach dem in Rede stehenden Verfahren. In Belgien ist die Fabrik von St. Marie d'Oignies bei Charleroi in Begriff, den Process einzuführen, in Frankreich gleicher Weise die Compagnie von St. Gobain, während Merle, Kuhlmann und andere Fabrikanten bereits darnach arbeiten. In Saarau arbeitet man ganz in der Weise, wie oben angegeben ist. Man braucht dort an Kalk für die Regeneration auf 1 Ctr. Chlorkalk 70 bis 75 Pfd., incl. des bei der Bereitung der Kalkmilch unbrauchbar werdenden Absatzes. Um für 50 Ctr. Chlorkalk das Mangansuperoxyd zu regeneriren, genügt ein 5 bis $5^1/_2$ Stunden langes Einblasen von Luft, und man verwandelt dadurch 75 bis 80 p. c. des vorhandenen Mangans in Superoxyd. Die Luftpumpe, welche hierbei zur Anwendung kommt, arbeitet mit 35 Pferdestärken und besitzt einen Cylinder von 28 Zoll Durchmesser und 3 Fuss Höhe. Der Kolben macht in der Minute 40 Hübe. Der Verlust an Mangansuperoxyd beträgt in Saarau ungefähr 10 p. c. (Amtl. Ber. über d. Wien. Ausst. von 1873; Pol. C.-Bl. **29**. 1077.)

**Ersatz für Knochenkohle**; von Melsens. Vf. versuchte durch Imprägniren von Holz mit Phosphaten und Verkohlung desselben eine Holzkohle zu erzeugen, welche Knochenkohle in ihrer absorbirenden Wirkung ersetzen könne. Er tränkte Holzstücke, die senkrecht zur Stammrichtung geschnitten waren, Sägespähne, Loherückstände, Torf, Braunkohle, halbverkohlte Hölzer, Kohle etc. mit sehr conc. Lösungen von Kalkphosphaten in Salzsäure und verkohlte dieselben nach dem Abtropfen durch Glühen. Nach dem Auswaschen der Kohle mit Wasser wurde dieselbe nochmals geglüht und wirkte in diesem Zustande entfärbend. Er stellte auf diese Weise kleine Würfel von Holzkohle dar, die ein stärkeres Entfärbungsvermögen besassen als ein gleiches Gewicht Knochenkohle erster Qualität. Ein Uebelstand liegt aber darin, dass die so dargestellte Kohle ein sehr geringes specifisches Gewicht besitzt, daher Filter von verhältnissmässig sehr bedeutendem Inhalt nöthig macht. Doch lässt sich dieser Nachtheil in etwas dadurch vermindern, dass man die Holzstücke etc. wiederholt in die Phosphatlösung bringt, bis zur beginnenden Zersetzung des Holzes erhitzt, durch Auswaschen von Chlorcalcium befreit und diese Behandlung wiederholt. — Die sauren Wässer von der Gelatinebereitung können hierbei Verwendung finden — Die Anwendung von Schwefels. Thonerde statt des Kalkphosphates ergab niemals gut entfärbende Massen. Dagegen lieferten kleine Würfel von weichem Holze, die mit schwefels. Magnesia im Ueberschusse getränkt und nach dem Trocknen bei hoher Temperatur lange geglüht wurden, eine Kohle, die ca. 50 p. c. Magnesiaverbindungen enthielt und stärker entfärbend wirkte als Knochenkohle erster Qualität. —

Die gekörnten künstlichen Kohlen lassen sich leicht wieder beleben, doch sind sie leichter zerreiblich als die Knochenkohle. (Pol. Notizbl. 30. 281.)

**Darstellung und Bestimmung der Alkaloide und Säuren der Chinarinden,** von R. CATTAN. Ein beliebiges Quantum, etwa $^1/_2$ Pfd., der gepulverten Rinde wird 2—3 Tage lang in warmem Wasser macerirt und dann auf dem Deplacirungstrichter vollständig mit Wasser ausgezogen. Die abgelaufene Flüssigkeit wird mit Salzsäure schwach angesäuert und dann mit Aetznatron bis zur alkalischen Reaction versetzt. Der entstandene Niederschlag a enthält die Alkaloide, die abfiltrirte Flüssigkeit A die Säuren. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und mit vielem Aether ausgezogen. Die ätherische Flüssigkeit b enthält Chinin und Chinidin. Darnach wird der Niederschlag wieder mit Wasser gewaschen und hinterher mit 90 proc. Alkohol extrahirt, welcher Cinchonidin und ein wenig Cinchonin daraus aufnimmt, Lösung c. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser stellt sich der Rückstand des Niederschlages a als fast reines Cinchonin dar.

Die Trennung des Chinins und Chinidins der Lösung b geschieht durch Oxalsäure. Man fügt derselben bis zur sauren Reaction eine wässerige Lösung derselben hinzu, lässt den Aether verdunsten und behandelt den Rückstand mit Wasser. Die Lösung d enthält oxalsaures Chinin, welches in verdünnter Schwefelsäure gelöst die Lösung c giebt, woraus durch Natronlauge das Chinin gefällt wird. In gleicher Weise erhält man aus der Solution c das Chinidin. Jedes der Alkaloide lässt sich aus Alkohol krystallisirt darstellen. Die Säuren der Rinde erhält man aus dem Filtrate A (s. oben) in folgender Weise: Zwei Drittel desselben werden mit essigsaurem Blei vollständig ausgefällt, dann fügt man das letzte Drittel der Flüssigkeit hinzu. Der Niederschlag ist chinovasaures Blei, in Lösung bleibt Chinasäure und Chinagerbsäure. Wollte man die ganze Flüssigkeit ausfällen, so würde der Niederschlag auch Chinagerbsäure enthalten. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen, in Wasser suspendirt und vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten Krystalle von Chinovasäure.

Die vom chinovasauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit wird zum Syrup verdampft und setzt nach einiger Zeit Krystalle von Chinasäure ab, durchzogen mit gelblichen Tropfen von Chinagerbsäure, die man durch Aether entfernt, nach dessen Verdunsten man die Chinagerbsäure erhält. (The Pharm. Journ. and Transact. 1875. 586; Arch. Pharm. [3] 7. 378.)

**Untersuchungen über das Sieden,** von D. GERNEZ. Nach den Untersuchungen des Vf's. ist das Sieden als ein Verdampfen an der Oberfläche der von der betreffenden Flüssigkeit absorbirten Gase zu betrachten. Eine unendlich kleine Menge Gas, also auch atmosphärischer Luft genügt dabei, um die Verdampfung im Innern, das Sieden, unendlich lange zu unterhalten, wenn gleich die Bildung jeder Dampfblase auf Kosten einer gewissen Luftmenge erfolgt, welche sie mit sich entführt. Die aus der Mündung eines Gefässes entweichende Dampfblase lässt dort ein sehr kleines Bläschen zurück, welches den Siedevorgang weiter führt. Im Zusammenhange mit diesen Thatsachen steht die Möglichkeit der Erwärmung von Flüssigkeiten in offenen Gefässen über ihren eigentlichen Siedepunkt, das lästige Stossen beim Sieden und die Dampfkesselexplosionen, insofern als alle diese Erscheinungen ihren Grund in einem eingetretenen Mangel an absorbirter Luft haben. Man wird hiernach Kesselexplosionen und auch im Kleinen das Stossen vermeiden, wenn man für stete Gegenwart geringer Luftmengen dadurch sorgt, dass man in die Flüssigkeit poröse feste Körper, wie z. B. Platinschwamm, oder solche bringt, an deren Oberfläche eine fortdauernde, wenn auch noch so geringe Gasentwickelung Statt findet. Letzteren Dienst vermag das Zink zu leisten, welches beim Kochen mit Wasser Spuren von Wasserstoffgas frei macht. (Ann. Chim. Phys. [5] 4. 335: Arch. Pharm. [3] 7. 352.)

**Neues Schwefellager.** Unter den westindischen Inseln befindet sich, 100 engl. Meilen von St. Thomas entfernt, die etwa 2 Meilen in der Quere messende Insel Saba, gekrönt von einem beiläufig 3000 Fuss hohen, längst erloschenen Vulkane, welchen GESSNER von Leverock aus, dem Hauptorte der Insel, bestiegen hat. Er fand dort auf Gyps gelagert, so colossale Mengen des reinsten Schwefels neben Gestein, welches seinerseits 60 p. c. gediegenen Schwefel enthält, und dabei so beträchtliche Schwefellager, dass er die rasche Inhandnahme bergmännischer Ausbeutung dringend empfiehlt. (The Pharmacist; Arch. Pharm. [3] 7. 362.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Dec. 15

№ 46. **Chemisches** 17. November 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Die Fabrication des essigsauren Natrons und der reinen Essigsäure aus Holzessig, von E. Dollfus. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**G. Vulpius,** Ueber die *Alchemisten.* Forts. (Arch. Pharm. [3] **7.** 342.)

**C. Stern,** Weitere Beiträge zur *Theorie der Schallbildung.* (Pogg. Ann. **156.** 61. 211.)

**W. Siemens,** Ueber den Einfluss der Beleuchtung auf die *Leitungsfähigkeit des krystallinischen Selens.* (Pogg. Ann. **156.** 334.)

**J. L. Soret,** Ueber die durch Kreisgitter erzeugten *Diffractionsphänomene.* (Pogg. Ann. **156.** 99.)

**Devic,** Ein *optisches Phänomen.* (Pogg. Ann. **156.** 336.)

**A. Cornu,** Ueber die *Diffraction,* namentlich über Brennpunkteigenschaften der Gitter. (Pogg. Ann. **156.** 114.)

**F. Neesen,** Ueber *Anziehung und Abstossung durch Licht- und Wärmestrahlen.* (Pogg. Ann. **156.** 144.)

**W. Gibbs,** 1. Ueber eine neue *optische Constante.* 2. Ueber eine neue Methode, die *Brechungsindices* ohne den Gebrauch getheilter Instrumente zu messen. (Pogg. Ann. **156.** 120.)

**J. C. Poggendorff,** Fernere Thatsachen zur Begründung einer endgültigen Theorie der *Elektromaschine.* (Pogg. Ann. **156.** 78.)

**H. Schwarz,** Neue Art *Filtrirgestelle.* Statt der gebräuchlichen Filtrirgestelle mit hölzernen Fussplatten, welche mancherlei Uebelstände haben, verfertigt sich V. dieselben, indem er eine Emailkachel (aus der Fabrik von Chr. Seidel in Dresden) nahe an der einen kurzen Seite durchbohrt und die Stange, welche den Trichterhalter trägt, einschraubt. Diese Gestelle sind sehr stabil. Der Rumpf der Kacheln legt sich mit seinem eben geschliffenen Rande gut auf die Tischplatte auf, und ein Umkippen kommt nicht leicht vor. Die obere Kachelfläche bildet eine sehr saubere Unterlage für die Bechergläser. (Polyt. Journ. **218.** 60.)

### 3. Anorganische Chemie.

**H. Schwarz,** Ueber eine Methode zur *continuirlichen Umbildung des Ammoniaks in Salpetersäure.* Wird Mangansuperoxyd mit Natronhydrat und etwas Kalk zur Trockne eingedampft und an der Luft schwach erhitzt, so entsteht mangansaures Natron. Wird das pulverige Gemisch in einer Glasröhre in einem Strome reinen Ammoniakgases erhitzt, so oxydirt sich dieses zu Salpetersäure. Diese wird von Natron nicht gebunden, da nach Wöhler salpetersaures Natron durch Glühen mit Braunstein die Salpetersäure frei werden lässt. Natürlich erlischt dieses Salpetersäure-Bildungsvermögen in dem Maasse, als das mangansaure Natron reducirt wird. Zuletzt geht reines Ammoniak unverändert durch. Leitet man dagegen wieder Luft hindurch, so regenerirt sich das mangansaure Natron und neue Salpetersäure wird gebildet. Wenn man daher ein Gemisch von Luft und Ammoniak-

gas anwendet, so dauert die Salpetersäurebildung unbeschränkt fort. Das Experiment lässt sich leicht durchführen und eignet sich zu einem *Vorlesungsversuche*. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Graz 1875. 54.)

**R. Wagner**, *Beseitigung des Arsens aus der Schwefelsäure*. Der vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 710) veröffentlichten Notiz von Thorn über die Reinigung der Schwefelsäure mit Natriumhyposulphit fügt Vf. hinzu, dass die dort empfohlene Methode allerdings befriedigende Resultate giebt, dass die gereinigte Schwefelsäure aber $^1/_2$ p. c. und mehr Natriumsulphat enthält. In allen den Fällen, in welchen eine derartige Verunreinigung der Schwefelsäure ohne Nachtheil ist, würde Vf. jedoch dem Schwefelnatrium, direct in erforderlicher Menge der zu reinigenden Kammersäure zugesetzt, den Vorzug geben. Wie H. A. Smith (Die Chemie der Schwefelsäurefabrication, deutsch von Bode, Freiberg 1874. 20) gelehrt, sind die Ergebnisse mit dieser Reinigungsmethode im Grossen zufriedenstellend und die Kosten ausserordentlich mässig. Ist eine Verunreinigung mit Natriumsulphat dagegen schädlich und hat man Gründe, von der von Bode empfohlenen Methode des Einleitens von Schwefelwasserstoffgas abzusehen, so dürfte Dupasquier's Methode (Journ. de Pharm. [3] 9. 415), auf directem Zusatze von Schwefelbarium zur Kammersäure von 50° B. beruhend, allen anderen Reinigungsverfahren vorzuziehen sein. Die unterschweflige Säure als Mittel zur Beseitigung der arsenigen Säure bleibt nichtsdestoweniger ein werthvolles Agens, nur dürfte in vielen Fällen aus oben angedeutetem Grunde die Bariumverbindung (aus Chlorbarium und Natriumhyposulphit erhalten) dem Natriumsalze vorzuziehen sein. Der Vorgang hierbei ist im Wesentlichen folgender:

$$3(BaS_2O_3 + H_2O) + As_2O_3 = As_2S_3 + 3(BaSO_4) + 3H_2O.$$

Es fällt somit ein Gemisch von gelbem Schwefelarsen und Barytweiss nieder, ohne dass die Schwefelsäure während des Reinigungsprocesses eine neue Verunreinigung erleidet. 19,8 Thle. arseniger Säure erfordern 85,5 Thle. Bariumhyposulphit von der Formel $BaS_2O_3 + H_2O$ (Deutsche Ind.-Ztg. 1875. 423.)

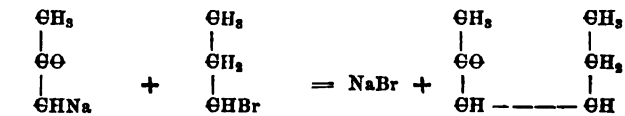
## 4. Organische Chemie.

**A. Elketoff**, Ueber das *Bromisobutyl*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1244; C.-Bl. 1875. 213.)

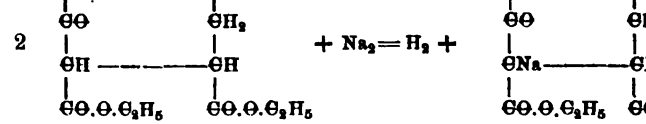
**J. Osipoff**, Ueber *Amylalkohole aus Amylen und Schwefelsäure*. (Ber. Chem. Ges. 8. 1240; C.-Bl. 1875. 388.)

**J. Wislicenus**, Weitere Mittheilungen über die *Aethylenmilchsäure*. In Fortsetzung seiner Untersuchungen (C.-Bl. 1873. 533. 659) hat Vf. einige neue Thatsachen aufgefunden, die er vorläufig mittheilt. Es ist ihm gelungen, den schon früher theoretisch hervorgehobenen nahen Zusammenhang der Hydrakrylsäure und Aethylenmilchsäure als einen auch genetischen nach zwei Richtungen hin nachzuweisen, indem er sowohl bei der Darstellung der Säure aus Aethylenhydratcyanür Hydrakrylsäure auffand, als auch neben Hydrakrylsäure aus Glycerinsäure Aethylenmilchsäure erhielt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1206.)

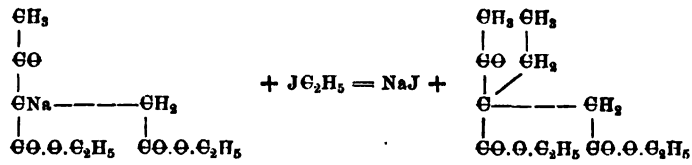
**J. Wislicenus**, Ueber *zwei isomere Aethylacetbernsteinsäureester*. **F. Clowes** hat in des Vf's. Laboratorium durch Zersetzung des Natracetessigesters mit α-Brombuttersäureester nach der Gleichung



den *β-Aethylacetbernsteinsäureester* dargestellt. Da derselbe bei 262° fast unzersetzt siedet, kann er leicht rein als farbloses Oel erhalten werden. Mehrere Elementaranalysen ergaben zur Formel $C_{12}H_{20}O_5$ sehr gut stimmende Resultate. Clowes untersucht jetzt die Spaltungs- und Reductionsproducte dieser Verbindung und hat constatirt, dass dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur Natrium unter stürmischer Wasserstoffentwickelung löst.



Den isomeren *α-Aethylacetbernsteinsäureester* hat **C. Huggenberg** aus reinem Acetbernsteinsäureester durch Umwandlung desselben in die Natriumverbindung und Zersetzung letzterer mit Jodäthyl gewonnen:



Derselbe destillirt zwischen 263 u. 265° unter geringer Zersetzung als farbloses Oel, welches bei der Analyse gut stimmende Procentzahlen gab. Von der isomeren β-Verbindung unterscheidet er sich dadurch, dass er bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme ohne jede Einwirkung auf Natrium ist. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1208.)

**A. Ladenburg**, Zur *Constitution des Benzols*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1209.)

**O. Wallach** und **L. Claisen**, Ueber die *Oxydation einiger stickstoffhaltiger organischer Verbindungen*. Im Begriffe, das Studium der Oxydationsproducte zur Entscheidung der Frage nach der Constitution stickstoffhaltiger Körper zu benutzen, erschien es den Vffn. zweckmässig, zunächst bei möglichst einfachen Verbindungen dieser Art Oxydationsversuche anzustellen, zumal da sich in der Literatur nur ein sehr spärliches und zerstreutes Material vorfindet, welches über diesen Gegenstand Aufschluss giebt. Als Oxydationsmittel brachten die Vff. in allen Fällen Kaliumpermanganat in Anwendung. Aethylamin gab Aldehyd und später Essigsäure; Trimethylamin Ameisensäure; Triäthylamin Essigsäure und später Kohlensäure. Daraus folgt, dass bei den Aminen der Fettreihe die an Stickstoff gebundenen Kohlenwasserstoffreste sich zu Aldehyden, resp. Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalte oxydiren und durch weitergehende Oxydation schliesslich eine Verbrennung derselben zu Kohlensäure Statt findet. Die Vff. haben im Anschlusse hieran das Verhalten eines Amins geprüft, in welchem Wasserstoff durch einen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe vertreten ist, nämlich Dimethylanilin. Hierbei entstanden Kohlensäure aus dem Methylreste und Oxalsäure aus dem Phenylreste. Dieselben Producte wurden durch Oxydation von Anilin selbst erhalten. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die gewöhnlichen Amine bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Herausgehen des Stickstoffes in einfacher Weise zerfallen, und dass also die Constitution eines substituirten Ammoniaks in sehr vielen Fällen unschwer durch ein einfaches und sehr schnell verlaufendes Oxydationsverfahren festgestellt werden kann. So muss z. B. Butylamin Buttersäure, Methylpropylamin Propionsäure und Ameisensäure (oder Kohlensäure), Diäthylamin Essigsäure dabei liefern u. s. f.; nur ist eine zu energische Einwirkung des Kaliumpermanganates zu verhüten, weil sonst leicht eine zu weit gehende Oxydation bewirkt wird. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1237.)

**V. Schwarzenbach**, Zur Chemie der die *Amidgruppe führenden Metallsalze*. Der weisse Präcipitat, $NH_2HgCl$, giebt, wie Vf. beobachtet, mit Jod für sich keine andere Wechselzersetzung, als dass Quecksilberjodid mit gleichzeitiger Sublimatbildung entsteht. Wenn man aber das Gemenge mit Alkohol übergiesst, so tritt immer nach einiger Zeit eine mehr oder weniger lebhafte Explosion ein. Diese Erscheinung hat Vf. unter verschiedenen Verhältnissen verfolgt und ferner gefunden, dass auch Chlor und Brom ähnlich wirken. Er hat seine Versuche ausserdem auch auf andere, die Amidgruppe enthaltende Metallsalze, z. B. Cuprammoniumnitrat, ausgedehnt und ebenso das Verhalten der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkohol- und Säureradicale studirt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1231.)

**H. Hübner**, Zwei *Nitrosalicylsäuren* und ihre Verwendung zur Bestimmung der *Natur der Wasserstoffatome im Benzol*. Ueber die Darstellung der *Orthonitrosalicylsäure* und die Eigenschaften verschiedener Salze derselben hat L. B. Hall bereits in einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1874. 774) berichtet. Vf. fügt jetzt einige Anmerkungen über die Darstellung und einige neue Abkömmlinge derselben hinzu:

Orthonitrosalicylsäureäthyläther, $C_6H_3(NO_2)^{o}(OH)^{I}(COOC_2H_5)^{o}$,
Aethoxylorthonitrosalicylsäureäthyläther, $C_6H_3(NO_2)^{o}(OC_2H_5)^{I}(COOC_2H_5)^{o}$,
Nitroamidobenzoësäureamid, $C_6H_3(NO_2)^{o}(NH_2)^{I}(CONH_2)^{o}$,
Orthonitroamidobenzoësäure, $C_6H_3(NO_2)^{o}(NH_2)^{I}(COOH)^{o}$,
Orthonitroamidobenzoësaures Barium, $[C_6H_3(NO_2)^{o}(NH_2)^{I}(COO)^{o}]_2Ba + 2H_2O$,
Orthoamidosalicylsäure, $C_6H_3(NH_2)^{o}(OH)^{I}(COOH)^{o}$.

Die *Paranitrosalicylsäure* bildet, aus Wasser abgeschieden, sehr lange, farblose, dünne, lichtbrechende Nadeln, die besonders in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 228°; ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief blutrothe Färbung, genau wie die Orthosäurelösung. **H. Wattenberg** hat folgende Abkömmlinge der Säure untersucht:

Kaliumsalz, $C_6H_3(NO_2)^{p}(OH)^{I}(COOK)^{o}$,
Ammoniumsalz, $C_6H_3(NO_2)^{p}(OH)^{I}(COONH_4)^{o}$,

Neutrales Magnesiumsalz, $C_6H_3(NO_2)^r(O.COOMg) + 4H_2O$,
Bariumsalz, $[C_6H_3(NO_2)^r(OH)^1(COO)^o]_2Ba + 6H_2O$,
Strontiumsalz, $[C_6H_3(NO_2)^r(OH)^1(COO)^o]_2Sr + 5^1/_2H_2O$,
Calciumsalz, $[C_6H_3(NO_2)^r(OH)^1(COO)^o]_2Ca + 6H_2O$,
Zinksalz, $[C_6H_3(NO_2)^r(OH)^1(COO)^o]_2Zn + 5H_2O$,
Silbersalz, $[C_6H_3(NO_2)^r(OH)^1(COO)^o]_2Ag_2$,
Saurer Paranitrosalicylsäureäthyläther, $C_6H_3(NO_2)^r(OH)^1(COOC_2H_5)^o$,
Paranitrosalicylsäureäthyläthernatrium, $C_6H_3(NO_2)^r(ONa)^1(COOC_2H_5)^o$,
Paranitrosalicylsäurediäthyläther, $C_6H_3(NO_2)^r(OC_2H_5)^1(COOC_2H_5)^o$,
Nitroamidobenzoësäureamid, $C_6H_3(NO_2)^r(NH_2)^1(CONH_2)^o$,
Nitroamidobenzoësäure, $C_6H_3(NO_2)^r(NH_2)^1(COOH)^o$,
Bariumsalz derselben, $[C_6H_3(NO_2)^r(NH_2)^1(COO)^o]_2Ba + 4^1/_2H_2O$,
Salzsaure und schwefelsaure Paraamidosalicylsäure; acetylirte Paraamidosalicylsäure, $C_6H_3(NHCH_3CO)^r(OH)^1(COOH)^o + {}^1/_2H_2O$,

deren Magnesium-, Barium-, Calcium- und Zinksalz. — Hieran knüpft Vf. Bemerkungen über die Natur der Wasserstoffatome im Benzol. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1215.)

**O. N. Witt**, Ueber die *Additionsproducte aromatischer Amine* und über eine neue Methode zur *Darstellung gechlorter Aniline*. Die Ansicht, dass beim Chloriren der Benzoësäure mittels Chlorkalklösung eine andere Dichlorbenzoësäure entstehe als bei der Chlorirung durch Kaliumchlorat und Salzsäure, sowie der Umstand, dass uns eine wirklich bequeme Methode zur Bereitung reinen Mono- und Dichloranilins immer noch fehlt, veranlasste den Vf., die Wirkung der unterchlorigen Säure (einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Chlorkalk) auf Acetanilid zu studiren. Das Ergebniss dieser Untersuchung ist das folgende: 1. Die Chlorirung erfolgt momentan; die Einwirkung von unterchloriger Säure auf gebildetes Monochloracetanilid geht, so lange noch unangegriffenes Acetanilid vorhanden ist, nicht vor sich; 2. durch Zusatz von gemessenen Mengen unterchloriger Säure kann nach Belieben reines Mono- oder reines Dichloracetanilid erhalten werden; 3. das Reactionsendproduct bei Anwendung überschüssiger unterchloriger Säure auf Acetanilid ist nicht Dichloracetanilid. Letzteres addirt vielmehr noch 1 Mol. HOCl, damit Unterchlorigsäuredichloracetanilid bildend. Dies ist das erste Beispiel einer Addition zu Amiden.

Das Additionsproduct ist ein röthlichgelbes, dickflüssiges schweres Oel von eigenthümlicher Aprikosenfarbe und ziemlich starkem Lichtbrechungsvermögen, von schwachem, aber sehr anhaftendem Chloralgeruche und widerwärtigem Geschmacke. Seine Dichte ist 1,3893 bei 20. In völlig trocknem Zustande ist es ziemlich beständig; in feuchtem Zustande und von den verschiedensten chemischen Agentien wird es in seine Bestandtheile zerlegt. Seine Zusammensetzung wurde auf verschiedene Weise geprüft u. der Formel $C_6H_3Cl_2NHC_2H_2O + HOCl$ entsprechend gefunden. Das Oel besitzt vermöge seiner Eigenschaft, unterchlorige Säure leicht abzugeben, einen gewissen Werth als Reagens. In der That erhält man bei der Einwirkung desselben auf aromatische Amine sehr schöne Farbenreactionen, die der längst bekannten Chlorkalkreaction analog, aber viel beständiger, intensiver u. sicherer sind als diese. Es genügt, das fragliche Amin in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen des Oeles zu versetzen, um alsbald eine intensive dauernde Färbung zu erhalten. Die nachfolgenden Amine wurden in dieser Weise geprüft: Anilin gelblichbraunroth, Orthotoluidin röthlichbraun, Paratoluidin braunroth, Diphenylamin grünlichbraun, später violet, Dimethylanilin grasgrün, blaugrün, blau, dunkelblau, Methyldiphenylamin wie Dimethylamin, Naphtylamin bräunlichorange. Leider besitzen die so entstehenden Farbstoffe keine Affinität zur thierischen Faser. Seide bleibt in sehr intensiv gefärbten Lösungen völlig weiss.

Vf. gedenkt hiernach noch einiger anderer Additionsproducte aromatischer Amine, die zwar längst bekannt, aber nicht als Additionsproducte betrachtet sind. Behandelt man Acetanilid mit Chlor, so lange dieses noch aufgenommen wird, so ist das Endproduct, ein dickes gelbes Oel, welches allgemein für ein durch ölige Producte (gechlorte Phenole) verunreinigtes Dichloracetanilid gehalten wurde. Vf. überzeugte sich, dass Behandlung mit Weingeist leicht grosse Mengen eines fast reinen Dichloracetanilides aus diesem Oele entstehen lässt; dass ferner Kalilauge auf's Heftigste dasselbe ebenfalls unter Bildung von Dichloracetanilid zersetzt. Nach der Analogie mit dem oben geschilderten Unterchlorigsäuredichloracetanilid kann wohl kaum mehr ein Zweifel sein, dass wir es hier mit den Additionsproducte eines Moleküles Chlor zu zweifach gechlortem Acetanilid zu thun gehabt haben. Ganz derselbe Fall tritt bei der Einwirkung überschüssigen Broms auf Acetanilid ein. Ebenso löst sich Dichloracetanilid mit auffallender Leichtigkeit und in grosser Menge in Brom, damit ein dickes braunes Oel bildend. — Schliesslich stellt Vf. noch Betrachtungen an über die Bedeutung von Additionsproducten für die Theorie der Substitution. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1226.)

**P. J. Meyer**, Ueber die Einwirkung von *Ammoniak und Anilin auf Monochloressigsäure* und einige ihrer Derivate. *Monochloressigsäuremethyläther*, erhalten aus Monochloracetylchlorid und Methylalkohol, lieferte beim Einleiten von Ammoniak unter Abkühlung *Monochloracetamid*. — Monochloracetylchlorid unter Abkühlung mit Anilin behandelt

beide in Aether gelöst, gab fast reines *Monochloracetanilid*, in feinen mikroskopischen Nadeln krystallisirend, silberglänzend, bei 134,5° schmelzend, leicht löslich in Alkohol u. Aether, sowie in heissem Wasser, schwer in kaltem. In gleicher Weise lieferte das Chlorid mit festem Toluidin in ätherischer Lösung behandelt, *Monochloracettoluidid*, weisse Krystallnadeln, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem, in Wasser selbst beim Sieden nur wenig löslich. Schmelzp. 161,5°. Monochloracetanilid mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade erhitzt gab einen krystallinischen Körper von der Formel $NH<^{CH_2—CONH(C_6H_5)}_{CH_2—CONH(C_6H_5)}$, d. i. das *Diglykolamidsäuredianilid*. — Aus Monochloracettoluidid entstand unter gleichen Bedingungen *Diglykolamidsäureditoluidid*, $NH<^{CH_2—CONH(C_7H_7)}_{CH_2—CONH(C_7H_7)}$.

Monochloressigsäureäthyläther u. Anilin gaben *Phenylglykokolläthyläther*, $CH_2NH(C_6H_5)—COOC_2H_5$, oder Aethylurethan des Phenyloxäthylenharnstoffes. — Der Monochloressigsäuremethyläther geht unter gleichen Bedingungen in *Phenylglykokollmethyläther*, $CH_2NH(C_6H_5)—COOCH_3$, oder das Methylurethan des Phenyloxäthylenharnstoffes über. — Monochloracetanilid und Anilin zu gleichen Molekülen vorsichtig erhitzt, lieferten *Phenylglykokollamid*, $CH_2NH(C_6H_5)—CONH_2$, oder den Monophenyloxäthylenharnstoff. — Monochloracetanilid mit etwas überschüssigem Anilin gekocht, gab *Phenylglykokollanilid*, $CH_2NH(C_6H_5)—CONH(C_6H_5)$. Schmelzp. 110—111°. — Endlich wurde aus Monochloracettoluidid bei gleicher Behandlung *Phenylglykokolltoluidid*, $CH_2NH(C_6H_5)—CONH(C_7H_7)$, oder Toluylphenyloxäthylenharnstoff erhalten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1152.)

**P. J. Meyer**, Ueber das *Toluylglykokoll* und seine Derivate. Monochloressigsäure und festes Toluidin, im Verhältnisse von 1 Mol. zu 2 Mol. gemischt, wirken erst bei Temperaturen zwischen 100 und 130° aufeinander ein. Aus dem Producte liess sich eine krystallinische Substanz gewinnen, welche zwar noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten wurde, aber doch nach ihrer Bildungsweise und der Entstehungsweise ihrer Derivate als *Toluylglykokoll* aufzufassen ist. Vf. beschreibt die Entstehung und Eigenschaften folgender Derivate: Toluylglykokolläthyläther, Toluylglykokollamid, Toluylglykokollanilid und Toluylglykokolltoluidid. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1158.)

**A. J. Taylor**, Ueber *Nitro-* u. *Amidophenyl-* u. *Toluylsuccinimid*. *Phenylsuccinimid*, $C_4H_4O_2.C_6H_5N$, wurde nach dem Verfahren von Menschutkin (C. Bl. 1872. 179) bereitet. Dasselbe wurde mit rauchender Salpetersäure behandelt und wurden dadurch zwei isomere Mononitroverbindungen, $C_6H_4NO_2.N(COC_2H_4CO)$, erzeugt, die vorläufig Ortho- und Paranitrophenylsuccinimid genannt werden sollen. Diese beiden Verbindungen sind durch Krystallisation aus Chloroform leicht zu trennen. Die Paraverbindung krystallisirt zuerst in derben, gelben, in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen, bei 208° schmelzenden Nadeln aus. Die Orthoverbindung scheidet sich später in sehr grossen monoklinen Prismen ab, die in Wasser und Alkohol löslich sind und bei 156° schmelzen. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure ging die Paraverbindung in Paradiamidobenzol über. Durch Amidirung mit Zinn und Salzsäure gab die Orthoverbindung eine in sehr grossen, gelben Prismen krystallisirende Basis. Das salzsaure Salz derselben bildet kleine, in Wasser sehr lösliche Prismen. Das schwefelsaure Salz bildet sehr feine, in Wasser schwer lösliche Nadeln. — *Toluidinsuccinimid*. Gleiche Theile Bernsteinsäure und krystallisirtes Toluidin in einem Kolben einige Stunden erhitzt geben eine in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser kaum lösliche Masse. Aus Wasser krystallisirt bildet die Verbindung lange, farblose, bei 150° schmelzende Nadeln, die nach der Formel $C_6H_4.CH_3N(COC_2H_4CO)$ zusammengesetzt sind. Durch Behandlung dieser Verbindung mit rauchender Salpetersäure entstand eine Mononitroverbindung, $C_6H_3.NO_2\,CH_3.N(COC_2H_4CO)$, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich war und feine, gelbe, bei 140° schmelzende Nadeln bildete. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1225.)

**O. Wallach** und **Th. Heymer**, Beitrag zur Kenntniss der *phenylirten Phosphorsäuren*. In einer Reihe von Arbeiten hat Wallach schon darauf hingewiesen, dass das Phosphorpentachlorid nicht als ein Wasser entziehendes Mittel im gewöhnlichen Sinne angesehen werden darf. Um für diese Anschauung möglichst viele Stützen zu gewinnen und die Wirkungsweise jenes Reagens in möglichst zahlreichen Fällen kennen zu lernen, liessen die Vff. Phosphorpentachlorid auf ein Gemenge von Phenol und Anilin einwirken. Man konnte es für möglich halten, dass $PCl_5$ in diesem Fall derartig wirke, dass unter Wasseraustritt Diamine entständen, etwa in folgender Weise:

$$C_6H_5OH + C_6H_5NH_2 + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + POCl_3 + 2HCl.$$

Wahrscheinlich war es aber, dass die Reaction nicht diesen Verlauf nehmen, sondern dass gleichzeitig neben einander lediglich diejenigen Verbindungen entstehen würden, welche durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol einerseits, auf Anilin andererseits

gebildet werden, nämlich $PO(OC_6H_5)_3$ und $PO(NHC_6H_5)_3$. Endlich war es denkbar, dass die Einwirkung des Pentachlorids sich gleichzeitig auf Phenol und Anilin erstreckte, um Phenylderivate einer *Phosphaminsäure* $PO\begin{cases}NH_2\\OH\\OH\end{cases}$ hervorzurufen. Der Versuch ergab, dass stets das Letztere Statt findet und zwar, wenn man Phenol und Anilin für den Versuch verwendet, jedesmal gemäss eines Vorganges, welchen man durch folgende Gleichung darstellen kann:

$$3C_6H_5OH + NH_2C_6H_5 + PCl_5 = PO\begin{cases}NH.C_6H_5\\O.C_6H_5\\OC_6H_5\end{cases} + C_6H_5Cl + 4HCl.$$

Lässt man ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phenol und Anilin auf die berechnete Menge Phosphorpentachlorid tropfenweise einwirken, so erhält man nach Beendigung der heftigen Reaction ein halbfestes Product. Wäscht man dieses mit Wasser, um das gebildete salzsaure Anilin zu entfernen, so hinterbleibt eine teigartige Masse, welche nach abwechselnd wiederholtem Durchschütteln mit Natronlauge und concentrirter Salzsäure (zur Entfernung von Phenol und Anilin) körnig und ganz fest wird. Abgepresst und mehrere Mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet die entstandene Substanz farblose, durchsichtige, wohl ausgebildete sechsseitige Tafeln, welche bei 127—129° schmelzen. Die Analyse zeigte, dass die neue Verbindung, wie aus obiger Formel ersichtlich, ein *Phosphanilsäurediphenyläther* ist. Der Körper reagirt völlig neutral, ist unlöslich in Säuren und Alkalien, äusserst schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation zerfällt er unter Abgabe von Anilin und Phenol. In welchem Verhältniss Anilin und Phenol zur Bildung desselben gemengt werden, scheint ziemlich unwesentlich zu sein, wenigstens wurde bei Anwendung der verschiedensten Mischungsverhältnisse immer derselbe Körper erhalten. Der neutrale Phenyläther der Phosphanilsäure ist aber nicht das einzige Reactionsproduct, welches unter den angegebenen Bedingungen entsteht. Beim Waschen des Rohproductes mit Natronlauge geht in letztere nicht nur Phenol über, sondern eine Verbindung, welche durch Salzsäure in festem Zustande gefällt wird und die vielleicht ein saurer Aether der Phosphanilsäure ist. Die Verbindung entsteht aber nur als Nebenproduct und wurde nicht weiter untersucht. Bemerkenswerth ist es, dass durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Gemenge von Anilin und krystallisirtem (also nicht vollständig trockenem) Phenol andere Körper erzeugt werden als durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Führt man die eben beschriebene Reaction mit demselben Material, aber statt mit Phosphorpentachlorid mit Phosphoroxychlorid aus, so erhält man ein Product, welches sich vollständig in verdünnter Natronlauge löst. Salzsäure fällt aus demselben einen festen Körper, der aus Alkohol in weissen, gegen 160° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dieser Körper reagirt sauer, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, leicht in verdünnter Natronlauge. Die Analyse ergab für seine Zusammensetzung die empirische Formel: $PO_4NC_{18}H_{16}$. Diese Formel macht es wahrscheinlich, dass das entstandene Product das Anilinsalz der Diphenylphosphorsäure ist, also:

$$PO\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\OH.NH_2C_6H_5\end{cases}$$

Diese Annahme wird noch dadurch gestützt, dass sich aus der alkalischen Lösung der Verbindung mit Aether freies Anilin ausschütteln lässt.

Der Grund, weshalb die Reaction mit Phosphoroxychlorid anders verläuft als bei Anwendung von Phosphorpentachlorid kann wohl nur darin gesucht werden, dass das Phosphorpentachlorid zunächst alles dem Phenol anhaftende Wasser unter Bildung von $POCl_3$ zerlegt und man also einmal eine Reaction von Phosphoroxychlorid mit ganz trocknen, das andere Mal mit feuchten Substanzen ausführt. Der Verlauf der ersten Reaction könnte dann also auch geschrieben werden:

$$2C_6H_5OH + NH_2C_6H_5 + POCl_3 = PO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + 3HCl.$$

Der Verlauf der zweiten ergiebt sich gleichfalls auf den ersten Blick.

Von weiteren Untersuchungen nach dieser Richtung haben die Vff. Abstand genommen da nur die Bildungsweise und typische Formel der zuerst beschriebenen Substanz, nicht aber ein Specialstudium der hier vorliegenden Körpergruppe, von der man leicht noch andere Repräsentanten darstellen könnte, Interesse zu verdienen schien. Schliesslich mag nur noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass auch einige von den Verbindungen, welche O. Wallach neulich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide darstellte (C.-Bl. 1875. 260) unter die Gruppe der Phosphaminsäurederivate zu rechnen sind. So können die durch Wechselwirkung von $PCl_5$ auf Oxamethan und Trichloracetamid entstehenden Verbindungen

$PO\overset{NH(CCl_3CO_2C_2H_5)}{Cl}$ und $PO\overset{N=CCl_3CCl_3}{Cl_2}$

mit dem bekannten Phosphyldichloramid $PO\overset{NH_2}{Cl_2}$ direct verglichen werden. Die Lösungen zweier Verbindungen in Wasser werden aber jedenfalls auch Säuren vom Typus der Phosphaminsäure $PO\overset{NH_2}{OH}\overset{}{OH}$ enthalten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1235.)

**Jul. Regnauld,** Ueber einige *physikalische Eigenschaften des Chinins*. Die Löslichkeit von Chinin in Wasser bei 15° ist 1 : 2024 und bei 100° 1: 760; in absolutem Alkohol (bei 15°) 1 : 1,133; in Chloroform (15°) 1 : 1,926; in reinem Aether (15°) 1 : 22,632. Die Löslichkeit des Chinin-Tannates in Wasser ist geringer als 1 : 20000. Das Fluorescenzvermögen des Chinins wird durch Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure um das 20-fache erhöht. Durch diese erhöhte Fluorescenz ist es möglich, die Gegenwart des Alkaloids in einer Lösung zu erkennen, die $^1/_{500000}$ Chinin enthält, ein Verdünnungsgrad, der die von Flückiger bei Empfehlung dieser Reaction angegebene Grenze eher noch überschreitet. Nach dem Vf. übertrifft dieses Erkennungsmittel im Verhältniss von 5 : 4, die durch Jodkalium-Jodquecksilber hervorgerufene Opalescenz, die bekanntlich keinen Schluss auf die Natur des Alkaloids ziehen lässt, dessen Gegenwart sie andeutet. (Pharm. C.-H. **16**. 323.)

**F. Meyer,** Ueber das *Fett der Strychnossamen*. Dasselbe besteht aus den Triglyceriden der Oleïn-, Caprin-, Capryl-, Capron-, Butter-, Palmitin- und einer 76,89 p. c. Kohlenstoff enthaltenden und höher schmelzenden Säure als die Stearinsäure. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **14**. 449.)

## 8. Technische Chemie.

**S. Jenny,** *Türkischrothfärberei*. Fortsetzung. (Must.-Z. **24**. 260.)

**Lürmann,** *Hohofen* mit Einrichtung der geschlossenen Brust. (Pol. J. **217**. 460.)

**Du Rieux** und **Devilder,** Apparat zur *Bereitung von Leuchtgas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen*. (Pol. C.-Bl. **29**. 1013.)

**E. Wolff,** Das *Leuchtgas als Küchenbrennstoff*. (Pol. C.-Bl. **29**. 1314.)

**Warner** u. **Cowan,** *Selbstregulirende Gasmesser*. (D. Ind.-Z. 1875. 352.)

**A. Frank,** *Stassfurter Kaliindustrie*. (Pol. Journ. **218**. 62.)

**H. Schwarz,** *Darstellung von Phosphorkupfer*. Mehrere deutsche Bronzefabriken wenden derzeit die Phosphorbronze an. Sie stellen sich das dazu nöthige Phosphorkupfer meist auf die Art her, dass sie in den Tiegel mit geschmolzenem Kupfer den Phosphor in Stangenform eintragen. Damit er sich dabei nicht so leicht entzünde, überziehen sie die Phosphorstangen durch Einlegen in eine Kupfervitriollösung mit einer festhaftenden Kupferschicht, welche vor momentaner Entzündung schützt. Sehr einfach dagegen erhält man phosphorhaltiges Kupfer, indem man einen Schmelztiegel mit einem Gemisch von Knochenasche, Kieselsäure und Kohle, etwa 3 Aequivalent Kieselsäure, 1 Aeq. dreibasisch kohlensaurem Kalk und 5 Aeq. Kohlenstoff, ausfüttert, das granulirte Kupfer hineinbringt, mit einer Schicht des Gemisches bedeckt und mit einem aufgekitteten Deckel verschliesst. Man kann auch des leichteren Schmelzens halber etwas Soda und Glas zufügen, oder auch direct Milchglaspulver, das bekanntlich durch Zusatz weissgebrannter Knochen erhalten wird, mit Holzkohle oder Coakspulver innig gemischt, zum Ausfüttern und Bedecken anwenden. Bei scharfer Schmelzhitze wirkt die Kieselsäure auf das Phosphat, die Basis entziehend, ein; die Phosphorsäure wird zu Phosphor reducirt, der in dem Maasse, als er sich bildet, von dem Kupfer aufgenommen wird. Es wurden z. B. 14 Theile Kieselsäure, 18 Thle. Knochenasche und 4 Thle. Kohlenpulver, dazu noch 4 Thle. Soda und 4 Thle. Glaspulver, mit etwas Gummiwasser angemacht, zum Auskleiden des Tiegels benutzt, dieser getrocknet, das Kupfer eingesetzt, mit der Masse bedeckt und bei guter Rothgluth eingeschmolzen. Die Auskleidemasse war nur schwach gesintert. Das Kupferkorn erschien grauroth, gut geflossen und vollkommen blasenfrei. Zur Analyse wurde die Probe in Salpetersäure gelöst, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und aus dem Filtrat durch Ammoniak und Magnesiamixtur die Phosphorsäure gefällt. Man erhielt so bei zwei Versuchen 0,50 und 0,51 p. c. Phosphor. Bei einem zweiten Schmelzversuche, wo länger erhitzt wurde, fällte Vf. die Phosphorsäure aus der salpetersauren Lösung durch molybdänsalpetersaures Ammoniak u. bestimmte in dem gelben Niederschlage durch Lösen in Ammoniak, Fällen durch Magnesiamixtur etc. den Phosphorsäuregehalt. Das Kupfer enthielt hiernach 3,25 p. c. Phosphor, könnte also noch mit 6 mal mehr reinem Kupfer zusammengeschmolzen werden, um Phosphorbronze zu liefern. Die vollkommene Homogenität dieses geschmolzenen Kupfers führt auf die Idee, ob nicht das Geheimniss des Giessens der Kupferdruckwalzen auf einen geringen Zusatz von Phosphorkupfer zurückzuführen ist. Da die Blasen sich wahrscheinlich beim Giessen durch das gleichzeitige Vorhandensein von

$Cu_2O$ und $Cu_2S$ oder Kohlenstoffkupfer erzeugen, die beim Erstarren, auf einander reagirend, Gase (CO oder $SO_2$) bilden, so möchte die Gegenwart von Phosphor, wodurch das Kupferoxydul stets reducirt wird, diese Gasbildung verhindern. (Pol. J. **218**. 58.)

**Aug. Wagner,** Ueber den *Einfluss verschiedener Lösungen auf das Rosten des Eisens* Der Zweck der vom Vf. angestellten Versuche war, den Einfluss der zur Verhütung des Kesselsteins in Vorschlag gebrachten Materialien (Soda, Kalk, Chlorbarium etc.) auf das Rosten des Eisens unter Wasser sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch auf die Corrosion des Eisens bei anhaltender Einwirkung in der Wärme zu bestimmen. Es ergab sich, dass alkalisch reagirende Stoffe wie Kalk und Soda das Rosten des Eisens unter Wasser gänzlich verhindern; dagegen zeigte sich, dass Chlorverbindungen (Chlormagnesium, Salmiak, Kochsalz, Chlorkalium, Chlorbarium, Chlorcalcium) das Eisen sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei Siedehitze stark angreifen können, sobald Luftzutritt gestattet ist, ein Umstand, der für die Dampfkessel Beachtung verdient. Es fragt sich in Folge dessen noch sehr, ob Zusatz von Chlorbarium zum Speisewasser für den Dampfkessel stets von Nutzen ist, und ob nicht unter Umständen der bei Entfernung des Gypses geschaffene Vortheil wieder völlig aufgehoben wird durch den schädlichen Einfluss der hierbei entstehenden Chlorverbindungen. Besonders bei Speisewasser, reich an Bittersalz, kann der schädliche Einfluss bei Anwendung von Chlorbarium durch das sich bildende Chlormagnesium überwiegend sein. — Ferner ergab sich aus den Versuchen, dass eingedampftes Brunnenwasser dem Eisen weniger Gelegenheit zum Rosten bietet als reines Wasser. Anwendung von Ammoniak ist unter allen Umständen schädlich für den Kessel, weil dadurch das Eisen sehr stark angegriffen wird. Zusatz von Oel und sicher ebenso von Fetten zum Speisewasser kann nicht schädlich sein, im Gegentheil vermindert es wesentlich das Rosten. (Pol. J. **218**. 70.)

**H. Schwarz,** Verwendung des sogenannten *Chromleimes*. Vf. hatte Chromleim, welcher bekanntlich aus einer mässig starken Gelatinelösung (5—10 p. c. trockene Gelatine haltend) und saurem chroms. Kali (auf je 5 Thle Gelatine 1 Thl. des Salzes) besteht, mit Vortheil als Glaskitt benutzt. Der Fuss eines werthvollen getheilten Cylinders war abgesprungen; die Bruchflächen wurden mit frisch bereitetem Chromleim bestrichen, zusammengedrückt, mittels einer Schnur befestigt und dann in die Sonne gelegt. Nach wenig Stunden war der Kitt vollständig fest und selbst heisses Wasser vermochte die Verbindung nicht wieder zu lösen. Auch war die Sprungstelle kaum zu erkennen. Vf. empfiehlt den Chromleim zu folgenden Verwendungen: zum Aufkitten der mikroskopischen Deckgläser, zur Herstellung wasserdichter Stoffe, zum Wasserdichtmachen der bekannten Leinwandkoffer und Tornister, vielleicht auch zur Herstellung von Dachpappe, indem man dieselbe entweder direct mit Chromleim tränkt oder sie nach dem Tränken mit Theer auf beiden Seiten mit Chromleim bestreicht und in die Sonne legt. (Pol. J. **218**. 60.)

---

## Die Fabrication des essigsauren Natrons und der reinen Essigsäure aus Holzessig,

von

Ernst Dollfus.

Ueber die Bereitung reiner Essigsäure aus Holzessig finden sich in der chemisch-technischen Literatur nur spärliche Angaben, so dass Vf. durch Veröffentlichung nachstehender Notizen einiges Neue und weniger Bekannte zu bieten glaubt.

Die Herstellung der reinen Essigsäure mittels Holzessig, sei es nun zur Bereitung von Eisessig oder behufs Gewinnung einer reinen verdünnten Essigsäure, findet wohl allgemein mit Hülfe des essigsauren Natrons Statt und soll daher die Fabrication dieses Körpers zuerst beschrieben werden. Der bei der Verkohlung des Holzes in verschlossenen Gefässen gewonnene Holzessig wird von seinem Holzgeistgehalt durch fractionirte Destillation befreit, wie dies bereits früher vom Vf. (C.-Bl. 1874 196) beschrieben worden ist, und hierauf behufs einer weiteren Reinigung vom Theergehalte der Rectification unterworfen. Dieser destillirte Holzessig bildet eine nahezu wasserhelle Flüssigkeit und hält gewöhnlich ca. 2 bis $2^1/_2{}^0$ B.; man füllt ihn in hölzerne Standgefässe und sättigt ihn darin mit calcinirter Soda. Da durch die in

werdende Kohlensäure beim Sättigen die Flüssigkeit lebhaft schäumt, so darf man die Soda nur in kleinen Portionen eintragen und die Standgefässe nur zu $^2/_3$ ihres Inhaltes mit Holzessig anfüllen, um ein Uebersteigen zu vermeiden. Während des Sättigens scheiden sich vielfach theerige Körper aus, die man sorgfältig durch Abschäumen mittels eines kupfernen Schaumlöffels entfernt. Zeigt die Probe mittels Lackmus, dass die Säure vollständig neutralisirt ist, so hört man mit Eintragen von Soda auf, rührt die Flüssigkeit mit einer hölzernen Krücke gut auf und überlässt sie dann der Ruhe. Hierbei sammelt sich noch viel Theer an der Oberfläche, den man sorgfältig abschäumt. Nach 24stündigem Stehen lässt man die geklärte Lauge von holzessigsaurem Natron in flache Abdampfpfannen von Gusseisen oder starkem Eisenbleche fliessen und dampft sie darin über freiem Feuer ein. In manchen Fabriken, besonders französischen, verwendet man zur Heizung dieser Pfannen vielfach mit Vortheil die abziehenden Verbrennungsgase der Verkohlungsapparate. Man dampft so lange ein, bis die Flüssigkeit kochend 27°B. zeigt, und kann während des Eindampfens noch viel Theer abschäumen, der sich an der Oberfläche ausscheidet. Nach erfolgter genügender Concentration füllt man die Lauge in Krystallisationsgefässe von Eisenblech; dieselben sind ca. 2 Mtr. lang, 1 Mtr. breit und 0,5 Mtr. hoch und haben eine nach vorn geneigte Lage, sowie über dem Boden an der tiefsten Stelle eine Ausflussöffnung, welche mit einem Holzstopfen verschlossen ist. Die Gefässe müssen an einem möglichst kühlen Orte stehen, und nach zwei Mal 24 Stndn., im Winter nach kürzerer Zeit, ist die Krystallisation des rohen essigsauren Natrons vollständig erfolgt. Man zieht den Holzstopfen heraus, lässt die Mutterlaugen ablaufen und die Krystallmassen gut abtropfen, entfernt sie dann aus den Gefässen u. giebt sie in gusseiserne Kessel, um sie nochmals zu lösen und umzukrystallisiren. Man setzt der Salzmasse nur die zum Lösen genau nöthige Quantität Wasser hinzu, damit die Lauge, wenn Alles gelöst ist, kochend 27°B. zeigt, und kann hierbei mit Dampf oder directem Feuer erhitzen. Zeigt die Lösung die angegebene Stärke und ist alles Salz gelöst, so entleert man die Kessel und füllt die Laugen in Krystallisirgefässe von der vorher beschriebenen Art, um sie darin dem Krystallisiren zu überlassen. Nach 1 bis 2 Tagen ist die Krystallisation vollständig vor sich gegangen u. man lässt nun wiederum die Mutterlaugen sorgfältig abfliessen und trennt die Salzmasse durch Abtropfenlassen auf hölzernen Horden sorgfältig von etwa noch damit gemengten Mutterlaugen. Das so erhaltene holzessigsaure Natron ist nun zwar bedeutend reiner und theerfreier als das Product der ersten Krystallisation, es ist aber noch immer vom Theergehalte gelblich gefärbt und bedarf, um vollständig rein und farblos erhalten zu werden, einer weiteren Reinigung. Hierzu giebt es zwei verschiedene Methoden, welche beide in der Praxis Anwendung finden und von denen jede ihre besonderen Vortheile bietet, ohne jedoch frei von Mängeln zu sein, so dass es schwer zu bestimmen sein dürfte, welche dieser Methoden die vortheilhaftere ist.

Die eine Reinigungsweise besteht darin, dass man das holzessigsaure Natron einem Schmelzprocesse unterwirft, bei dem die theerigen Beimengungen möglichst zerstört werden; man verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen:

Man verwendet zwei gusseiserne Kessel von ziemlich flacher Form, welche dicht nebeneinander stehen und mit directem Feuer erhitzt werden. In den einen, der nur zum Entwässern des Salzes dient, bringt man das holzessigsaure Natron der zweiten Krystallisation und erhitzt dasselbe darin, indem man die Kessel anheizt. Das Salz schmilzt alsbald in seinem Krystallisationswasser, wird wieder leichtflüssig und beginnt lebhaft zu schäumen, so dass man es stetig rühren muss, um das Uebersteigen zu vermeiden. Indem das Wasser sich verflüchtigt, verwandelt sich die Flüssigkeit sehr bald in eine trockne pulverige Masse von wasserfreiem Natronsalze; entweichen keine Wasserdämpfe mehr und ist der Kesselinhalt vollständig trocken geworden, so mässigt man das Feuer und trägt das entwässerte Salz in den daneben stehenden Kessel ein, der zum eigentlichen Schmelzen dient. Wasserfreies essigs.

Natron hat, wie bekannt, die Eigenschaft, auf 320° erhitzt zu schmelzen, ohne dass die organische Verbindung wesentlich angegriffen würde, dagegen werden bei einer so hohen Temperatur die theerigen Körper zerstört, welche das holzsaure Natron verunreinigen. Diese Eigenschaft des essigsauren Natrons benutzt man zu seiner Reinigung und heizt zu diesem Zwecke den zweiten Kessel stark an, nachdem man ihn, wie erwähnt, mit dem entwässerten Salze gefüllt hat. Mit einer eisernen Krücke rührt man die Masse sorgfältig um, damit eine möglichst gleichmässige Erhitzung derselben Statt findet. In manchen Fabriken hat der Kessel, der zum Schmelzen dient, eine mechanische Rührvorrichtung und kann dann derselbe mit einem eisernen Deckel verschlossen werden, wodurch man Abkühlung vermeidet und den Schmelzprocess nicht unwesentlich beschleunigt. Diese Einrichtung hat jedoch den grossen Nachtheil, dass man den Gang des Schmelzens nicht so gut überwachen und verfolgen kann, als wenn man in offenen Kesseln schmilzt. Aber gerade ein möglichst sorgfältiges Ueberwachen der Schmelzung ist Haupterforderniss bei diesem Verfahren, denn erhitzt man nicht genügend, so wird das Schmelzgut nicht gleichmässig erwärmt und es bleiben darin unzersetzte theerige Producte zurück, die später das Fabrikat verunreinigen; erhitzt man jedoch zu stark, so geht die Zersetzung weiter und das essigsaure Natron wird verbrannt, indem es unter Acetonentwickelung in kohlensaures Natron übergeht, so dass merkliche Einbusse an Material entsteht. Letzterer Umstand ist wohl beim sorgfältigsten Betriebe nie ganz zu vermeiden, doch ist es, da man die Grenze nicht immer ganz genau einzuhalten vermag, jedenfalls gerathener, eher etwas zu stark zu erhitzen als zu schwach, weil man dann sicher ist, dass auch alle Theerkörper nunmehr vollständig verkohlt sind. Mit der Zeit setzen sich im Kessel, namentlich am Boden desselben, ziemlich starke Krusten einer grauen Masse an; dieselbe besteht aus wasserfreiem kohlensauren Natron, gemischt mit Kohle, und man muss diesen Körper von Zeit zu Zeit durch Aushacken des Kessels daraus entfernen. Sobald das Natronsalz unter dem Einflusse der Hitze im Kessel zu einer dünnen, durchaus gleichmässigen Flüssigkeit geschmolzen ist und man beim Umrühren keine Klumpen mehr verspürt, so ist dies ein Zeichen, dass der Process zu Ende ist; man entfernt das Feuer und kellt mit einem eisernen Schöpflöffel das geschmolzene essigsaure Natron möglichst schnell aus dem Kessel, indem man es behufs seiner Lösung entweder gleich in heisses Wasser einträgt — was aber mit Vorsicht geschehen muss, weil dadurch, dass die heisse Schmelze mit dem Wasser in Berührung kommt, jähe Erhitzung eintritt u. Explosionen bewirkt werden können — oder man füllt dasselbe in cylindrische Gefässe aus Eisenblech, sogen. Dämpfer, die man, wenn sie voll sind, mit einem Deckel verschliesst und worin das Salz erkaltet. Sobald der Kessel entleert ist, füllt man ihn wieder von Neuem mit essigsaurem Natron, welches man vorher in dem danebenstehenden Kessel auf die beschriebene Art entwässert hat, und kann so ununterbrochen mit beiden Kesseln arbeiten. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, in der gleichen Zeit zu entwässern, wie zu schmelzen, so dass beide Kessel fortwährend in Thätigkeit bleiben können, wodurch eine nicht unwesentliche Ersparniss an Brennmaterial erzielt wird. Ist das geschmolzene Salz in den Dämpfern erkaltet, so entleert man dieselben durch einfaches Umkippen, wodurch der Inhalt herausfällt; die Schmelze bildet jetzt eine poröse Masse von grauer Farbe mit Silberglanz auf dem Bruche; sie zieht in der Luft begierig Wasser an und zerfällt dann schnell zu Pulver. Um sie zu zerkleinern, muss man sie in möglichst frisch bereitetem Zustande zerschlagen und, um sie wieder zu lösen, in Kessel mit heissem Wasser bringen. Die Lösung filtrirt man auf Leinenfiltern, wobei die verkohlten Verunreinigungen auf dem Filter zurückbleiben und bei einer richtig geleiteten Operation das Filtrat farb- und geruchlos abfliesst. Ist dasselbe indessen noch gefärbt, so ist dies ein Zeichen, dass man den Schmelzprocess nicht gehörig durchgeführt hat, und man erhält dann beim Krystallisirenlassen kein reines Product man muss in diesem Falle die Lauge vom essigsauren Natron mit Knochenkohle be-

handeln, bis sie vollständig entfärbt ist, was Mühe und Kosten verursacht, die man sämmtlich vermeidet, wenn man das Salz gut geschmolzen hat. Die wasserhelle Lauge bringt man in eiserne Pfannen u. dampft sie darin so weit ein, bis sie kochend 24°B. zeigt, hierauf füllt man sie in Krystallisationsgefässe aus Eisenblech von der beschriebenen Form und lässt darin an einem kühlen Orte die Krystallisation vor sich gehen, wobei man nach 1 bis 2 Tagen ganz reine farblose Krystalle von essigsaurem Natron erhält. Die Krystalle trennt man durch Abtropfenlassen von den Mutterlaugen u. bringt sie auf Horden, um sie bei mässiger Temperatur zu trocknen. Man muss indessen darauf bedacht sein, dass die Trocknungstemperatur +30° nicht überschreitet, denn sonst verliert das Salz Krystallwasser, verwittert und wird unscheinbar von Aussehen. Aus diesem Grunde trocknen wohl die meisten Fabrikanten das Salz nicht ganz vollkommen und bringen es immer in etwas feuchtem Zustande in den Handel, wodurch dasselbe an Aussehen wesentlich gewinnt, doch darf der Wassergehalt 2 bis 3 p. c. nicht übersteigen. Neuerdings verwendet man statt des Trockenverfahrens durch Erwärmen vielfach Ausschleudern des Salzes mittels des Centrifugalapparates, und es gelingt auf diese Weise, durch längeres oder kürzeres Ausschleudern ein ziemlich trocknes Product zu erzielen.

Die erhaltenen Mutterlaugen dampft man nochmals auf die angegebene Concentration ein, lässt sie dann krystallisiren und erhält in der beschriebenen Weise noch ein Quantum reines essigsaures Natron. Die nunmehr resultirenden Mutterlaugen sind indessen bereits zu sehr gefärbt, um durch nochmaliges Eindampfen und Krystallisirenlassen reines Product zu ergeben. Man vereinigt sie daher mit dem holzsauren Natron der zweiten Krystallisation, um sie zur Trockne einzudampfen und neuerdings zu schmelzen. In manchen Etablissements verwendet man in neuerer Zeit bei der Krystallisation des reinen essigsauren Natrons Krystallisationsgefässe, worin eine mechanische Rührvorrichtung angebracht ist. Dadurch, dass die Laugen während des Krystallisirens in steter Bewegung erhalten werden, bewirkt man schnellere Abkühlung u. Beschleunigung der Krystallbildung. Namentlich scheiden sich aber dann meist nur ganz kleine Krystalle aus, die für reiner gelten, weil sie in sich nicht so viel Mutterlaugen gebunden halten wie die grossen Krystalle des essigsauren Natrons, welche beim ruhigen Stehen der Lauge sich bilden. Nun ist es eine bekannte Erfahrung, dass die Verunreinigungen, namentlich etwa noch vorhandene Theerkörper, beim Krystallisiren des essigsauren Natrons in den Mutterlaugen bleiben, so dass man mit Hülfe dieser Vorrichtung ein reineres Product erzielt. Uebrigens enthält bekanntlich der Holzessig neben Essigsäure stets noch in kleinen Mengen die Homologen der einatomigen Fettsäurereihe, Propionsäure, Buttersäure etc.; da die Natronsalze dieser Säuren schwerer krystallisirbar (weil leichtlöslicher) als das essigsaure Natron sind, so gelingt es, auf die angegebene Weise ein Product zu erhalten, welches ziemlich frei von diesen Körpern ist, indem dieselben in die Mutterlaugen gehen.

Das beschriebene Verfahren zur Darstellung des essigsauren Natrons giebt bei sorgfältiger Handhabung recht gute Resultate, man wendet indessen vielfach auch noch eine andere Methode an, die gleichfalls nicht unpraktisch ist.

Das durch zweimaliges Umkrystallisiren erhaltene holzsaure Natron wird in Lösung gebracht und mit Knochenkohle entfärbt. Zu diesem Zwecke löst man das Salz in kochendem Wasser, so dass die Lauge 15 bis 16°B. heiss zeigt, und füllt die heisse Lauge auf Filter, welche mit Knochenkohle angefüllt sind. Die Filter bestehen, ähnlich den Dumont'schen Filtern, wie man sie in den Zuckerfabriken anwendet, aus cylindrischen hölzernen oder eisernen Gefässen mit Doppelböden, von denen der eine durchlöchert ist, und werden mit frisch geglühter grobkörniger Knochenkohle angefüllt. Die hineingebrachte Lauge lässt man einige Stunden mit der Kohle in Berührung und zieht sie dann mittels eines unter dem durchlöcherten Doppelboden angebrachten Hahnes ab. Ist sie noch gefärbt, so muss man sie auf

ein zweites Filter füllen; dies geschieht gewöhnlich dann, wenn die Kohle durch den Gebrauch von ihrem Entfärbevermögen eingebüsst hat, und muss man dies so oft wiederholen, bis die Lauge vollständig farb- und geruchlos geworden ist. Die entfärbte Lauge bringt man sofort in Abdampfgefässe, um sie darin zum Krystallisationspunkte einzudampfen, und verfährt damit nunmehr in gleicher Weise wie bei Verarbeitung der Lauge, die man durch Auflösen des geschmolzenen essigsauren Natrons erhalten hat.

Ist die Knochenkohle eines Filters wirkungslos geworden, so füllt man die Filter mit heissem Wasser an, um das in der Kohle enthaltene essigsaure Natron auszuwaschen und zu gewinnen, und zieht die entstandene Lösung ab; diese schwache Lauge verwendet man zur Lösung des rohen zu entfärbenden Salzes statt Wasser. Die abgewaschene Knochenkohle nimmt man aus dem Filter, um sie durch frische zu ersetzen, und belebt sie wieder auf bekannte Weise. Das beschriebene Verfahren hat gegen das Schmelzverfahren den Vorzug, dass bei seiner Anwendung sehr wenig Verlust an Material entsteht, indessen benöthigt man dazu bei einigermaassen starkem Betriebe ziemlich bedeutende Mengen von Knochenkohle, was immerhin bei dem hohen Preise dieses Körpers unter Umständen ein ziemliches Capital nöthig machen dürfte.

Da eine Lösung von essigsaurem Kalk mit schwefelsaurem Natron essigsaures Natron und unlöslichen schwefelsauren Kalk giebt, so bedienen sich manche Fabrikanten statt der Soda zur Bereitung des essigsauren Natrons des billigeren Glaubersalzes. Man verfährt hierbei wie folgt:

Man sättigt ein Quantum rectificirten Holzessig mit gebranntem Kalk und überlässt die gebildete Lauge von holzessigsaurem Kalk einige Zeit der Ruhe, wobei sich ziemliche Mengen Theer abscheiden. Die geklärte Lauge, welche 10 bis 12° B. hält füllt man in eiserne Kessel, erwärmt sie darin mässig und trägt dann unter sorgfältigem Umrühren so viel calcinirtes Glaubersalz ein, bis aller Kalk als schwefelsaurer Kalk ausgefällt und nur noch eine Lösung von holzessigsaurem Natron vorhanden ist. Durch Abfiltriren eines Pröbchens des Kesselinhaltes und Prüfung, ob bei Zusatz einer Glaubersalzlösung zum Filtrate noch ein Niederschlag entsteht, kann man mit Leichtigkeit beurtheilen, wie lange man Glaubersalz zuzusetzen hat. Ist die Zersetzung vollständig erfolgt, so lässt man den Kesselinhalt abkühlen und absetzen und zieht dann die klare Lauge vom holzsauren Natron ab, um sie in Abdampfgefässen zum Krystallisationspunkte einzudampfen und dann krystallisiren zu lassen. Man erhält auf diese Weise Krystalle von holzsaurem Natron, die man behufs ihrer weiteren Reinigung wie vorhin beschrieben behandelt, indem man sie nach wiederholtem Umkrystallisiren entweder der Schmelzung oder der Reinigung über Knochenkohle unterwirft. Den Niederschlag von schwefelsaurem Kalk, der sehr voluminös ist und noch viel Natronsalz in sich enthält, wäscht man wiederholt mit Wasser aus, um ihn von seinem Gehalte an holzsaurem Natron zu befreien, und erhält so schwache Laugen, die man gleichfalls mit abdampft oder zum Auswaschen einer neuen Portion schwefels. Kalkes verwendet, wodurch sie im Gehalte verstärkt werden.

Diese Methode hat den nicht unwesentlichen Nachtheil, dass man ziemlich bedeutende Mengen eines Niederschlages erhält, aus dem nur durch höchst sorgfältiges Auswaschen der Gehalt an Natronsalz zu entfernen ist, wenn nicht erhebliche Einbusse an Material eintreten soll; dies ist aber ziemlich umständlich, abgesehen davon, dass die erhaltenen schwachen Laugen viel Brennmaterial zu ihrer Concentration beanspruchen. Auch scheiden sich beim Eindampfen der Laugen stets noch ziemliche Mengen schwefelsauren Kalkes ab — da derselbe bekanntlich nicht absolut unlöslich ist — die man aus dem Natronsalze entfernen muss. Endlich bedarf es eines verhältnissmässig grösseren Quantums Glaubersalzes, um die äquivalente Menge essigsaures Natron zu erhalten, als nach der Theorie eigentlich nöthig wäre, weil das schwefelsaure Natron die Eigenschaft hat, mit dem schwefelsauren Kalk ein Doppelsalz

lösliches Doppelsalz zu bilden, so dass ein nicht unbeträchtlicher Theil des verwendeten Glaubersalzes von dem schwefelsauren Kalk mit gefällt wird und somit verloren geht.

Bei dem gegenwärtig sehr niedrigen Preise der Soda dürfte es daher nur für den Fall gerathen sein, statt mit dieser mit Glaubersalz zu arbeiten, wenn die Beschaffung dieses Körpers ganz besondere Vortheile bietet, denn die angeführten Uebelstände, welche die Verarbeitung des schwefelsauren Natrons zu essigsaurem Salze mit sich bringt, lassen jedenfalls in den meisten Fällen die Verwendung von Soda vorziehen.

In französischen Fabriken findet man zur Darstellung des essigsauren Natrons mit Anwendung von Glaubersalz zuweilen einen Apparat im Betriebe, der es ermöglicht, statt mit destillirtem gleich mit rohem Holzessige zu arbeiten.

In einen Destillationskessel von ca. 3 Cubikmtr. Inhalt füllt man rohen Holzessig, wie man ihn direct von der Verkohlung erhält, und destillirt denselben entweder mit Dampf oder über freiem Feuer. Die Destillationsproducte leitet man in einen zweiten Kessel von ähnlicher Grösse wie der erstere. In diesem befindet sich ein Gemenge von Kalkmilch und Glaubersalz. Eine mechanische Rührvorrichtung hält das Gemenge in steter Bewegung. Das Entbindungsrohr des Destillationskessels taucht in die Flüssigkeit, so dass die übergehenden Destillationsproducte durch dieselbe streichen müssen. Der übergehende Holzessig bindet sich an den Kalk zu holzsaurem Kalk, welche Verbindung sich mit dem vorhandenen Glaubersalze sofort zu holzessigsaurem Natron und schwefelsaurem Kalk umsetzt, der sich unlöslich ausscheidet. Von Zeit zu Zeit entnimmt man dem Kessel eine Probe u. prüft mit Lackmuspapier, ob die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt; sobald sie saure Reaction zeigt, hat man die Gewissheit, dass aller Kalk gebunden ist, resp. sämmtlicher holzsaure Kalk sich mit dem Glaubersalze umgesetzt hat. Man unterbricht jetzt die Destillation, entleert sofort den Inhalt des zweiten Kessels in Standgefässe, um ein Klären der Mischung zu ermöglichen, und beschickt ihn sofort auf's Neue mit einem Quantum Kalk, Wasser und Glaubersalz, worauf man die Destillation wieder in Gang bringt. Während der Destillation erwärmt sich der Inhalt des zweiten Kessels der Art, dass die nichtsauren flüchtigen Körper, welche im rohen Holzessige enthalten sind, hauptsächlich der Holzgeist, Aceton etc. sich verflüchtigen, und können dieselben dadurch, dass man sie durch einen Kühlapparat leitet und verdichtet, nebenbei mit gewonnen werden. Das Gemisch von holzsaurem Natron und schwefelsaurem Kalk behandelt man sodann genau in der Weise, wie schon früher beschrieben; die schwachen Laugen, welche durch Abwaschen des schwefelsauren Kalkes gewonnen werden, kann man statt Wasser beim Anmachen von Kalk und Glaubersalz verwenden.

(Schluss folgt.)

---

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber eine neue Art, die Böttger'sche Zuckerprobe anzustellen;** von Ernst Hæcke. Vf. giebt jetzt über diesen Gegenstand, von dem bereits eine kurze Notiz (C.-Bl. 1875. 36) vorliegt, folgende ausführliche Mittheilung. Das Jodwismuthkalium ist in neuerer Zeit zur Ausfällung von Alkaloiden empfohlen worden. Vf. hat von demselben noch eine andere Anwendung gemacht. Es ist bekannt, dass bei der Böttger'schen Zuckerprobe die eintretende Schwärzung nicht nur von reducirtem Wismuthmetall, sondern auch von Schwefelwismuth herrühren kann. Man schützt sich durch eine Gegenprobe gegen Irrthum. Man versetzt einige Cubikcmtr. der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Kali, fügt eine kleine Menge von feingepulverter Bleiglätte oder ein paar Tropfen von der Lösung eines Bleisalzes hinzu und kocht. Hatte sich Schwefelwismuth gebildet, so muss sich auch Schwefelblei bilden. Wenn dies nun aber geschieht, so ist die vollständige Abscheidung der schädlichen Substanz mit den bisherigen Hülsmitteln keineswegs immer leicht und

bequem. Es ist dies um so mehr zu bedauern, als bei Aufsuchung von Zucker im Harne das Wismuth vor dem in der Trommer'schen Probe angewendeten Kupfer den grossen Vorzug hat, dass es von Harnsäure und von Kreatinin nicht reducirt wird. Im Harne sind es am häufigsten Blut, Eiweiss, Eiter und eiteriger Schleim, welche zur Bildung von Schwefelwismuth Veranlassung geben. Das Jodwismuthkalium fällt nun, analog dem vom Vf. früher zu ähnlichem Zwecke* angewendeten Jodquecksilberkalium das Eiweiss und dessen colloide Abkömmlinge. Hierauf gründet sich das von dem Vf. eingeschlagene Verfahren. Man bereitet sich das Reagens durch Auflösen von frisch gefälltem basisch salpetersauren Wismuthoxyd in heisser Jodkaliumlösung unter Zusatz von Salzsäure. (Vgl. Fron; Chem. C.-Bl. 1875. 263.) Man säuert die zu untersuchende Flüssigkeit, z. B. den zu untersuchenden Harn, mit Salzsäure an. Man wird bald, wenn man sich das Reagens in grösserer Menge bereitet hat, aus dem Gebrauche lernen, wie viel verdünnte Salzsäure man hinzuzufügen hat; eine zu grosse Menge ist schon deshalb schädlich, weil sie im Verlaufe des Verfahrens neutralisirt werden muss. Anfangs macht man eine Vorprobe mit der gleichen Menge Wassers, das so weit angesäuert werden muss, dass hineinfallende Tropfen des Reagens es nicht trüben. Der nöthige Säurezusatz ist hier wieder abhängig von der Menge der freien Säure, die schon im Reagens enthalten ist. Nachdem man die zu untersuchende Flüssigkeit angesäuert hat, fällt man mit dem Reagens aus, wartet einige Minuten, bis sich der Niederschlag zusammengesetzt hat und filtrirt; das Filtrat darf weder durch einen Tropfen verdünnter Salzsäure, noch durch einen Tropfen des Reagens getrübt werden. Hat man sich überzeugt, dass dies nicht der Fall ist, so übersättigt man reichlich mit einer concentrirten Aetzkalilösung, wobei sich ein weisser flockiger Niederschlag von Wismuthoxydhydrat ausscheidet. Man kocht nun ohne zu filtriren und beobachtet, ob Schwärzung durch reducirtes Wismuth eintritt. Es ist dabei nur zweierlei zu beobachten, erstens, dass man hinreichend kocht, da bei den Wismuthproben die Reduction häufig nur schwierig eintritt, zweitens, dass der entstandene weisse Niederschlag nicht zu reichlich sei, so dass er kleine Mengen von reducirtem Metall oder Oxydul verdecken könnte. Ist dies der Fall, so lässt man den Niederschlag, nachdem er entstanden ist, sich absetzen, giesst die klare Flüssigkeit in ein anderes Probirglas über u lässt ihr noch einige Flocken des Niederschlages folgen, weniger oder mehr, je nachdem man die kleinsten Mengen von Zucker nachweisen oder nur untersuchen will, ob etwa grössere Zuckermengen vorhanden sind. Wenn man das hier beschriebene Verfahren auf mit Wasser verdünntes Blut oder mit Wasser verdünntes Hühnereiweiss anwendet, so bekommt man allerdings noch eine geringe Schwärzung, beziehungsweise Graufärbung, aber dieselbe rührt nicht von Schwefelwismuth her, sondern von den vorhandenen geringen Zuckermengen. Vf. hat verdünntes Blut in der Hitze coagulirt, den Niederschlag ausgewaschen, in Kali wieder in der Wärme gelöst, die Lösung mit Salzsäure und Jodwismuthkalium ausgefällt, filtrirt, das Filtrat mit Kali übersättigt und gekocht, und nun keine Spur einer Schwärzung erhalten. Dasselbe Resultat gab Wasser, dem Eiter zugesetzt war, nachdem die Flüssigkeit in der vorbeschriebenen Weise mit Jodwismuthkalium ausgefällt war. Auch das Vorhandensein von Schwefelalkalien in Substanz beirrt bei diesem Verfahren die Böttger'sche Probe nicht, da das Wismuth zu denjenigen Metallen gehört, die durch Schwefelwasserstoff schon aus saurer Lösung als Schwefelmetalle gefällt werden. Bei hinreichendem Ueberschusse des Reagens und mässigem Säuregrade geht aller Schwefel der Schwefelalkalien in Schwefelwismuth über und bleibt auf dem Filtrum zurück. Der Ueberschuss an Reagens darf nicht zu gering sein. Wenn die Probe auch nur noch einen leisen Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt, so schüttele man anhaltend und füge von Zeit zu Zeit kleine Portionen des Reagens hinzu, bis derselbe vollständig verschwunden ist. Eine endliche Controle darüber, dass das schwarze Pulver, welches man erhalten hat, Wismuthmetall und nicht auch Schwefelwismuth ist, liegt in Folgendem: Man sammelt das Pulver auf einem kleinen glatten Filtrum, wäscht es zusammen, reisst das überschüssige Papier ab, legt den Rest in eine kleine flache Glas- oder Porcellandose, übergiesst ihn mit Salzsäure, die man durch Verdünnen starker, rauchender Salzsäure mit dem gleichen Volum Wasser erhalten hat, und deckt einen gut schliessenden Deckel darauf, an dessen Innenseite ein Stückchen Filtrirpapier haftet, das man an einer Stelle mit einem Tropfen Bleilösung befeuchtet hat. Ist Schwefelwismuth vorhanden, so bräunt sich die mit Bleilösung befeuchtete Stelle. Vf. dachte Anfangs daran, die Controle auf leichtere Weise zu erhalten. Er verbrauchte, nachdem er die Probe mit Kali übersättigt hatte, nur die Hälfte zur Zuckerprobe; die andere Hälfte filtrirte er, setzte einige Tropfen einer Bleilösung bis zum Entstehen einer mässigen Trübung hinzu und erhitzte, um zu sehen, ob sich Schwefelblei bilde. Es erwies sich aber, dass das Wismuthoxydhydrat in den alkalischen Flüssigkeiten je nach der Anwesenheit anderweitiger Substanzen mehr oder weniger löslich war. Auch ohne Zusatz von Bleilösung schwärzte sich das klare Filtrat beim Kochen und setzte Wismuthmetall ab, das durch den vorhandenen Zucker reducirt worden war. Es hätte sich dies voraussehen lassen, da man ja weiss, wie grosse Mengen von Wismuth sich z. B. durch weinsaure Salze in alkalischen Flüssigkeiten gelöst erhalten lassen. Hiernach ist auch die Angabe eines allgemein hochgeschätzten

---

* Ueber eine neue Methode, Dextrin und Glykogen aus thierischen Flüssigkeiten abzuscheiden. C.-Bl. 1871. 599.

Handbuches einzuschränken, welche dem Wismuthoxydhydrat Unlöslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten auch bei Anwesenheit organischer Substanzen nachrühmt. (Wien. Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. 72; vom Vf. mitgetheilt.)

## Technische Notizen.

**Ueber einen neu construirten Hydrür-Beleuchtungs-Apparat;** von Joh. Brix. Bekanntlich sind mit den kohlenwasserstoffhaltigen Theerproducten (Ligroin, Petroleumäther, Gasolin etc.) bereits vielfache Versuche gemacht worden, um benannte Körper zu Beleuchtungszwecken verwenden zu können. Man stützt sich hierbei auf die Angaben Mongruel's, aus welchen hervorging, dass ein durch Hydrür getriebener Luftstrom eine erhebliche Menge der meist flüchtigen Stoffe des Hydrürs mit sich fortreisst und auf diese Weise ein Gasgemenge darbietet, welches angezündet mit hellleuchtender Flamme zu verbrennen vermag. Jedoch ein diesen Daten entsprechend construirter Apparat erwies sich ziemlich ungenügend, so ansprechend auch die Einfachheit seiner Thätigkeit und Zusammenstellung erschien. Es ergab sich nämlich, dass das gewöhnliche Hydrür ein Gemenge heterogener, namentlich solcher Producte sei, deren Verflüchtigungs-Temperaturen, und dementsprechend auch die Leuchtkraft, untereinander ausnehmend divergiren. Und also gelangte man zu der Ueberzeugung, dass der durch die Hydrürflüssigkeit hindurchgeleitete Luftstrom vor Allem die flüchtigsten, dann die minder flüchtigen, und schliesslich nur solche Gasarten in die Flamme führt, welche die Leuchtcapacität derselben diminuiren, und höchstens ein bläulich-trübes, müde und flackernd hin- u. herwogendes Flämmchen übrig lassen. Nach Nentwich gesellt sich hierzu noch der Umstand, dass einzelne flüchtige Bestandtheile des Hydrürs, im Augenblick ihrer Mengung mit Luft, einen erheblichen Grad von Wärme binden, wodurch die Flüchtigkeit des zuletzt zurückbleibenden Hydrürs noch namhafter herabgemindert werden muss. Aus diesen Missständen ist demnach leicht zu ersehen, warum die Hydrürbeleuchtungsweise trotz ihren mannigfaltigen Vortheilen bisher nicht recht Platz greifen konnte. Schliesslich wurden doch immer wieder die erheblichen Verluste hervorgekehrt, welche aus der unverbrennbar und unausnützbar zurückbleibenden Substanz erwuchsen, um bei der in Frage gestellten Anwendbarkeit eines, obigen Maximen entsprechend construirten Apparates, den selbsverständlich negativen Ausschlag zu geben. Unter diesen Auspicien construirte Schenek einen Hydrür-Beleuchtungsapparat, welcher alle die aufgezählten Mängel der Methode aus dem Wege räumt und in Bezug auf Zweckmässigkeit, Leuchtfähigkeit und Billigkeit wahrlich kaum etwas zu wünschen übrig lässt. Schenek strebt in seinem Apparate vor Allem die vollkommene Verflüchtigung des Hydrürs an, was ihm auch vortrefflich dadurch gelingt, dass er die Flüssigkeit von oben nach unten in vier Abstufungen leise rieseln lässt, damit der von unten nach oben strömenden Luft eine möglichst ausgedehnte Oberfläche der zu verflüchtigenden Flüssigkeit dargeboten werde. Auf diese Weise berührt der Luftstrom alle Schichten, und demgemäss auch alle Stoffe des Hydrürs, indem er zuerst mit den mindest flüchtigen, dann successive mit den flüchtigeren, und schliesslich mit ganz frischem Hydrür in Berührung tritt, somit geschieht die Erschöpfung des Hydrürs stufenweise von oben nach unten, indess die Aufnahme der flüchtigen Stoffe in der entgegengesetzten Richtung vor sich geht. Das auf diese Weise erhaltene Gasgemenge liefert eine helle, leuchtende und ganz nach Belieben regulirbare Flamme. Diese das rieselnde Hydrür enthaltende Vorrichtung umgiebt eine mit Wasser gefüllte Glocke, deren Zweck einerseits Fernhalten eventueller Beschädigungen, somit Sicherung vor Feuer- und Explosionsgefahr, andererseits aber die Wiederersetzung der durch das enteilende Hydrür gebundenen Wärme anstrebt. Die Ventilation geht automatisch durch äusseren Druck vor sich, demgemäss kann man den Apparat ganz sich selbst überlassen, und es erübrigt blos ein einfaches Aufziehen des Ventilators und hin und wieder das Nachgiessen von Hydrür, um den Apparat, dessen automatische Thätigkeit 10—15° C. angepasst ist, die aber auch bei 8° C. noch unbeirrt fortwährt, in ununterbrochenem Gange zu erhalten. Namentlich ist der Sicherung vor Explosion vollkommen Genüge gethan, da in den Apparat nicht mehr Luft gelangt, als zur Verbrennung unumgänglich nothwendig ist. Was die Leuchtkraft des mit Luft melirten Hydrürgases anbelangt, so stellt sich das Verhältniss besonders zu Stein- und Holzkohlengas überaus günstig, indem die von Schenek durchgeführte Analyse des Hydrürgases: Kohlenwasserstoffe 15—20 p. c., atmosphärische Luft 80—85 p. c. und Wasserdampf, soviel eben in der Luft enthalten ist, somit etwa 1 p. c. ergab. Wenn wir nun in Betracht ziehen, dass das Wasserstoff- und Sumpfgas des Steinkohlengases nur höchstgeringe Leuchtfähigkeit besitzen, der Schwerpunkt aber hauptsächlich auf den Gehalt an Kohlenwasserstoffen fällt, welcher letzterer selbst im besten Steinkohlengase kaum 14 p. c. erreichen dürfte, so ergiebt sich von selbst, dass das 15—20 p. c. Kohlenwasserstoffe enthaltende Hydrürgas in Betreff der Leuchtkraft eine ungleich grössere Intensität besitzen müsse, was auch thatsächlich der Fall ist, da eine schmetterlingsflügelartige Flamme der Intensität von ca. 12 Stearinkerzen (davon 6 Stück auf 500 Grm. gerechnet) gleichkommt. Auf diese Weise wiegt 1 Cubikf. (0,03 Ckmtr.) Hydrürgasgemenge $2^1/_2$—3 Cubikf. (0,077—0,093 Ckmtr.) Steinkohlengas auf, was ein um so günstigeres Verhältniss genannt werden kann, da eine gewöhnliche Flamme im Mittel und stündlich nur $2^1/_4$—$2^1/_2$ Cubikf. (0,066—0,077 Ckmtr.) Hydrürgas ab-

sorbirt, während zu ebendemselben Zwecke 5—6 Cubikf. (0,155—0,185 Ckmtr.) Steinkohlengas erforderlich sind. Es erübrigt noch einen flüchtigen Blick auf die Kostenverhältnisse dieser Beleuchtungsweise zu werfen, die sich, wie dies aus dem Gesagten schon einigermaassen hervorgeht, überaus günstig stellen. Nach Apotheker Boleman's Berechnungen erfordern 1000 Cubikfuss (30,9 Ckmtr) Hydrürgas 27,52 Pfd. Hydrürflüssigkeit, deren Preis (der Ctr. zu 22 fl. ö. W., 44 Mark) etwa auf 6 fl., 12 Mark zu stehen käme. „Nachdem aber", wie Boleman weiter sagt, 1000 Cubikf Hydrürgas 2500—3000 Cubikf. Steinkohlengas gleich kommen, und 1000 Cubikf. Steinkohlengas etwa 4 fl. kosten mögen, so ergiebt sich zur Genüge, dass die Hydrürbeleuchtung zum wenigsten um die Hälfte billiger bestreitbar ist, als jede andere Gasbeleuchtung. Im Detail berechnet, kostet eine Hydrürflamme mit $2^1/_2$ Cubikf. (0,077 Ckmtr.) Gasconsumption per Stunde bis $1^1/_2$ kr. ö. W.

Aus obigen kurzgefassten Angaben dürfte somit mit Bestimmtheit hervorgehen, dass der von Schenek construirte Hydrürgasapparat nicht allein seinem Zwecke vollkommen entspricht, sondern auch in Bezug auf Sicherheit vor Explosions- und Feuersgefahr, Einfachheit der Behandlungsweise und Billigkeit des Materials, eine ebenso interessante als nützliche Invention genannt werden kann. Und da sich dieselbe in den Räumen der Bergakademie zu Chemnitz und Leoben* auch im Grossen praktisch und unbeanstandbar bewährte, so dürfte obige Beleuchtungsweise besonders für solche Localitäten (Apotheken, Kaufläden, Fabriken etc.) geeignet erscheinen, wo eine luxuriöse, ausgiebige oder doch billige Beleuchtung wünschenswerth erscheint, ohne das sich eine Steinkohlengasfabrik in der Nähe befindet. (Pharm. C.-H. **16**. 210.)

**Bessemer- und Gussstahlwerke** der Vereinigten Staaten Nordamerikas. Es giebt 8 Bessemerhütten, 20 Converter à 100 Ctr. und 1 Converter mit 30 Ctr. Einsatz. Die bedeutendste Leistung schaffte 1873 das Cambria Iron Work, nämlich in je 52 Minuten eine Charge mit 100 Ctr. Erzeugung. Zu den vollendetsten Werken gehören die Joliet Steel Works und Bethlehem Works. Man wendet meist langsam gehende stehende Gebläse an. Gussstahlfabrication scheint erst seit 1845 betrieben zu sein; Midvale Steel Works und Werke der Chromsteel Co. in New-York fertigen Chromstahl, welcher nicht abstehen soll. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **34**. 378.(

**Brain's Sprengpulver.** Dasselbe besteht aus 60 p. c. eines Satzes, der aus Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Holzkohle und Eichensägemehl zusammengesetzt ist und welcher 40 p. c. Trinitroglycerin von 1,60 spec. Gew. absorbirt hat. Das Sprengmittel wird in der Dynamitfabrik von Gebr. Krebs und Co. in Kalk in Patronen von je 4 Loth angefertigt. Die Wirkung ist eine ausserordentliche. Eisenplatten von 12, resp. 20 Mmtr. Dicke wurden durch 1, resp. 2 darauf liegende Patronen mit Kreisrissen total durchschlagen. Eine 30 Fuss lange und 20 Fuss hohe Kalksteinwand wurde durch 4 Pfd. des Pulvers, in 6 Bohrlöcher vertheilt und elektrisch entzündet, vollständig umgeworfen. Versuche dieser Art sind auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Ingenieure am 31. Aug. dieses Jahres am Altenberge bei Aachen ausgeführt worden. Sie haben ergeben, dass in Brain's Sprengpulver für den Bergbau ein neues, äusserst kräftiges Sprengmaterial gewonnen ist. (B.- u. Hüttenm.-Z. **34**. 371.)

**Arsengehalt violetfarbiger Gespinstfasern und Gewebe.** Vor einiger Zeit hat Gintl aus Prag (C.-Bl. 1875. 126) darauf aufmerksam gemacht, dass gegenwärtig verschiedene theils einfarbige, theils gemusterte Kattune und Baptiste in den Handel kommen, welche sich arsenhaltig erwiesen haben. Das Berliner Polizeipräsidium hat ähnliche Untersuchungen auch in Berlin anstellen lassen, und es sind in neuviolet gefärbten Battistproben, welche einem renommirten Modewaarengeschäfte entnommen waren, so bedeutende Mengen von Arsenik gefunden worden, dass die Verarbeitung dieses Stoffes und seine Benutzung zu Putz- u. Kleidungsgegenständen als entschieden gefährlich bezeichnet werden musste. Es können dadurch Vergiftungen entstehen, die zwar nicht tödtlich wirken, wohl aber ernstliche Krankheitszustände (Entzündung der Haut mit Ausschlägen auf derselben, Entzündung der Augen, Brennen im Schlunde, allgemeines Unbehagen, Uebelkeit, Appetitmangel, Magen- und Leibschmerzen, nervöse Erscheinungen etc.) bedingen können. Dieselben werden sich um so leichter zu bedenklicher Höhe steigern können, als die Ursache oft lange unentdeckt bleibt. In den Prager Fällen sollten die betreffenden Stoffe aus Elsasser Fabriken herstammen und auf dieselben Quellen weisen auch die Berliner Untersuchungen. (N. Allg. Z.; Pharm. Centralh. **16**. 344.)

---

* In Leoben werden bei 200 Flammen mit Hydrürgas gespeist, wobei das Gas mittels bleierner Röhren in die verschiedenen Räume geleitet wird.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Jan. 8

No. 47. **Chemisches** 24. November 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Die Fabrication des essigsauren Natrons und der reinen Essigsäure aus Holzessig, von E. Dollfus. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**W. H. Fabian,** Erwiderung, betreffend die Abhandlung von Fritsch: „Lässt sich die Anwendung der lebendigen Kraft in der *mechanischen Wärmetheorie* rechtfertigen?“ (Pogg. Ann. **156.** 326.)

**H. W. Vogel,** Spektroskopische Untersuchungen des *Lichtes der blauen Grotte auf Capri.* (Pogg. Ann. **156.** 325.)

**E. Mach,** Ueber einen *Polarisationsapparat* mit rotirendem Zerleger. (Pogg. Ann. 156. 169.)

**F. Fuchs,** Ueber den Gebrauch des Elektrometers zur Bestimmung der *Stromintensität,* der *Polarisation* und des *Widerstandes.* (Pogg. Ann. **156.** 156.)

**W. Weber,** Ueber die *Bewegung der Elektricität in Körpern von molecularer Constitution.* (Pogg. Ann. **156.** 1.)

**Rob. Muencke,** Ueber *Gasbehälter* für chemische Laboratorien. Vf. beschreibt einige Abänderungen an den gewöhnlichen Gasometern der Laboratorien von Metall wie von Glas, welche gestatten, dieselben mittels einer Wasserleitung in kürzerer Zeit und auf bequemere Weise zu füllen und wieder zu entleeren. (Pol. J. **218.** 40.)

**H. Meidinger,** Die Fortschritte in der *künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis.* Forts. vgl. C.-Bl. 1875. 689.) 2. *Kälte durch freiwillige Verdampfung* (*Verdunstung*). Einer theoretischen Einleitung über die Ursachen und die Intensität der durch Verdunstung entwickelten Kälte folgt die Beschreibung folgender Apparate: a. *Aethermaschinen* von Jac. Perkins, Harrison, Carré, Siebe. — b. *Ersatz des Aethyläthers durch Methyläther* nach Pellier; ferner durch *Chymogen* (van der Weyde), einen zwischen 0° u. 16° verdampfenden Bestandtheil des natürlichen Petroleums, von welchem 1 Lit. in den Ver. Staaten nicht mehr als 14—24 Pf. kostet; durch Schwefelkohlenstoff nach Sénard und Hugon. — c. *Verwendung der Kohlensäure.* Die Kohlensäure ist wiederholt als Mittel zur Kälteerzeugung vorgeschlagen worden und hat allerdings vor allen anderen bis jetzt angewendeten Stoffen (mit Ausnahme der Luft) den Vorzug der Billigkeit, und den Aetherarten gegenüber der Unverbrennlichkeit und dadurch Ungefährlichkeit. Der Druck der flüssigen Substanz ist jedoch ein enormer und darum müssen die Gefässe sehr stark hergestellt werden u. werden die Dichtungen Schwierigkeiten verursachen. Da die Temperatur, bei welcher die Kohlensäure in dem Kühler verdichtet wird, nicht niedriger als +10° sein kann, so würde sie unter einem Drucke von 46 Atmosphären stehen, und die Verdunstung würde etwa bei —30° unter einem Drucke von 16 Atm. erfolgen. Die Compressionspumpe, allerdings sehr klein, hätte dann bei einem Drucke von 16—46 Atm. zu arbeiten. Die Wiener Weltausstellung führte einen eigenthümlichen Versuch vor, die Kohlensäure zugleich als Kraft und Kälte erzeugendes Mittel zu verwenden. Die betreffende Maschine war von L. Seyboth in Wien aufgestellt und folgendermaassen angeordnet. Die Kohlensäure wurde aus Spatheisenstein mit Schwefelsäure hergestellt. Sie entwickelte sich in einem geschlossenen Raume unter einem Drucke von 4—6 Atmosphären Auf Brunnenwasserwärme abgekühlt, strömte sie

dann in eine Expansionskolbenmaschine, um hier gleich dem Dampfe Arbeit zu leisten In Folge der starken Expansion kühlt sie sich bedeutend ab (es sollen Temperaturen von 20—30° unter Null erreicht worden sein) und kann aus der Maschine austretend zum Abkühlen von Stoffen, zur Eiserzeugung etc. verwendet werden. Endlich steht die Kohlensäure auch noch zur Herstellung von Sodawasser zur Benutzung. Die zur Ausstellung gebrachte Maschine leistete als Motor die Arbeit von 2 Pferdekräften. Die Kosten des Gases sollen durch den gebildeten Eisenvitriol gerade gedeckt werden. Der Gedanke dieser Combination ist ohne Zweifel recht sinnreich, in einem einzelnen Falle mag sich auch die Ausführung lohnend erweisen; eine allgemeine technische Verwerthung lässt sich jedoch darauf nicht gründen. 1 Ctr. Spatheisenstein giebt ungefähr 20 Kil. Kohlensäure, entsprechend 2 Ckmtr. bei 5 Atmosphären. Auf 1 Atm. expandirt kann diese Menge theoretisch höchstens 170000 Kgrm. Arbeit leisten, entsprechend einer Pferdekraft während etwa $^1/_2$ Stunde. Durch die Expansion verliert das Gas ungefähr 200 Cal., und höchstens der gleiche Betrag steht für Eisbildung zur Verfügung; kaum 2 Kil. Eis sind damit herzustellen. Es ergiebt sich hieraus, dass ausserordentlich grosse Mengen Materiales für den Process erforderlich sind, so dass sich für den gewonnenen Eisenvitriol kaum genügende Verwendung finden dürfte Auch die abziehende Kohlensäure liesse sich nur zum kleineren Theile für Bereitung von kohlens. Wasser nutzbar machen und müsste für diesen Zweck erst wieder comprimirt werden, so dass es vortheilhafter erschiene, dieselbe gleich von Anfang an, wenn sie aus dem Entwickler kommt, in das Wasser zu leiten. Man kann somit dem ausgeführten Apparate kein günstiges Prognostikon stellen. — d. Die *Ammoniakmaschinen*. (Pol. Journ. 218. 49. 114.)

**E. Ducretet,** Ueber eine *neue Eigenschaft des Aluminiums*. Wenn man in den Kreis eines elektrischen Stromes ein Voltameter bringt, das eine leitende Flüssigkeit (z. B. angesäuertes Wasser) und zwei Metallplatten, eine aus Aluminium A, und eine aus Platin P enthält, so beobachtet man Folgendes: 1. Wenn die Platte P. mit der positiven Elektrode einer galvanischen Batterie verbunden ist, und die Platte A mit der negativen Elektrode, so wird das Wasser zersetzt, der Wasserstoff begiebt sich zur negativen Platte A, der Sauerstoff zur positiven Platte P, und der elektrische Strom der Batterie durchzieht ungehindert den flüssigen Raum, der die beiden Metallplatten trennt. 2. Wenn man die Richtung des elektrischen Stromes umkehrt, der Art, dass die positive Elektrode in A ankommt und die negative Elektrode in P, so wird das Wasser nicht mehr zersetzt und der elektrische Strom geht nur sehr schwach durch den flüssigen Raum, der die beiden Platten trennt. Im ersteren Falle wird eine elektrische Klingel, die in den Kreis gebracht wird, sehr stark läuten, während sie im zweiten sich nicht rühren wird. Ersetzt man die Klingel durch einen feinen Eisendraht, so wird er im ersteren Falle geschmolzen, und im zweiten Falle nicht einmal erwärmt werden; hält man den Eisendraht zwischen den Fingern, so fühlt man keine Wärme. Ein Galvanometer, das im ersteren Falle eine Ablenkung von 22° angeben wird, wird im zweiten Falle nur 2° geben. Dieser beträchtliche Widerstand gegen den Durchgang des elektrischen Stromes entsteht augenblicklich; er ist constant und andauernd, welches auch die Anzahl der Umkehrungen des Stromes der Batterie durch das Voltameter sei. Es ist vortheilhaft, hierbei das Platin anzuwenden, andere Metalle oxydiren sich und bedecken die Aluminiumplatte, wodurch der Versuch beeinträchtigt wird. Dieser Widerstand gegen den elektrischen Strom zeigt sich nicht, wenn man statt der Aluminiumplatte eine Platte aus Gold, Silber, Platin, Kupfer, Zink, Magnesium, Zinn, Blei etc anwendet. Mit einer Eisenplatte bildet er sich, aber die Wirkung erfolgt nicht gleich und nicht vollständig; ferner wird die Eisenfläche modificirt und entwickelt einen üblen Geruch; sie giebt der sauren Flüssigkeit schwefelsaures Eisen ab. Die Oberfläche des Aluminiums scheint sich hingegen nicht zu verändern, sie wird durch eine leichte Schicht von Thonerde geschützt, unter welcher man die Politur der Platte antrifft. Diese Thonerdeschicht entsteht unmittelbar und bleibt bestehen trotz der Umkehr des Stromes. Diese neue Eigenschaft des positiv elektrischen Aluminiums soll nach dem Vf. mehrerer praktischen Anwendungen fähig sein. (Journ. de Phys.; Naturforsch. 1875. 310.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**L. Pfaundler,** Ueber *Kältemischungen* im Allgemeinen und speciell über jene aus Schnee und Schwefelsäure. In der Notiz, welche über diesen Gegenstand bereits früher (C.-Bl. 1875. 274) gegeben wurde, ist am Schlusse von einem Verfahren die Rede, mittels Schnee und Schwefelsäure sehr tiefe Temperaturen zu erzeugen. Hierüber äussert sich Vf. in der jetzt vorliegenden ausführlichen Mittheilung, auf deren zweiten u. dritten Theil wir verweisen, folgendermassen: Bei einmaliger Mischung von Schnee und Schwefelsäure von 66 p. c. ist das erreichbare Temperaturminimum = —87°, wenn die Anfangstemperatur der Materialien 0° ist. Es ist nun klar, dass man mittels einer ersten Mischung die Anfangstemperatur der Materialien für eine zweite Mischung erniedrigen und so durch Wiederholungen immer tiefere Temperaturen erzielen kann. Es ist auch einzusehen, dass die

Mischungsverhältnisse der späteren Mischungen solche sein müssen, dass die schliessliche Concentration grösser ausfällt, damit die Erstarrungstemperatur tiefer hinabreicht. Eine Grenze der Temperaturerniedrigung ist theoretisch überhaupt nicht vorhanden, so lange es nicht gelungen ist, die Säure zwischen 36 p. c. und 72 p. c. zum Erstarren zu bringen*. Die Reihe der Operationen hätte, um mit der Kälte möglichst hauszuhalten, systematisch in folgender Weise Statt zu finden. Vf. bezeichnet die Materialien zur ersten Mischung mit $A_1 + B_1$, die gemachte Mischung mit $A_1B_1$, die Materialien der zweiten Mischung mit $A_2 + B_2$ u. s. f. Man mischt zuerst: $A_1B_1$ und kühlt damit $A_2 + B_2$, dann $A_2 + B_2$, dann $A_4 + B_4$. Man mischt dann: $A_2B_2$ und kühlt damit $A_3 + B_3$, dann $A_4 + B_4$. Man mischt dann: $A_3B_3$ und kühlt damit $A_4 + B_4$. Man mischt dann: $A_4B_4$ u. s. f. Die vortheilhaftesten Verhältnisse und Mengen müssten noch berechnet werden, wozu die Daten dieser Untersuchung zu verwenden wären. Vf. hat sich jedoch eine Methode ausgedacht, welche denselben Zweck noch vollkommener und einfacher zu erreichen verspricht. Es würde offenbar schwer halten, die voluminöse und die Wärme schlecht leitende Schneemasse einer folgenden Mischung durch das viel kleinere Volum der vorausgehenden fertigen Kältemischung abzukühlen. Man könnte aber Schnee durch kalte Säure dann rasch abkühlen, wenn man letztere durch ersteren durchsickern liesse. Es macht dabei offenbar Nichts, wenn ein Theil des Schnees hierbei gelöst wird, wenn nur noch davon genügend überbleibt, bis er zur Erstarrungtemperatur der durchsickernden Lösung abgekühlt ist. Man beachte nun folgenden Vorgang: Ein hohes cylindrisches Gefäss werde mit Schnee vollgestopft und oben darauf eine Quantität Säure von 60 p. c. gegossen. Denken wir uns den Schnee in horizontale Schichten getheilt, die wir von oben nach unten mit $s_1$, $s_2$, $s_3$ bezeichnen. Die erst aufgegossene Säure löst $s_1$, und wird damit zur Flüssigkeit von 33 p. c. und —37°. Diese sickert durch $s_2$, löst hiervon einen Theil, erkältet den Rest auf nahe —37°. Es entstehen so mit der Säure durchtränkte Schichten, in welchen die Concentration von oben nach unten abnimmt, ebenso wie auch die Temperaturerniedrigung, da die Temperaturen gleich sein müssen den Erstarrungstemperaturen der entstandenen Flüssigkeiten. Angenommen, man begiesse jetzt die Oberfläche mit Säure von der Temperatur —37°, so trifft diese auf Schnee von —37° und es entsteht eine Temperatur weit unter —37°. Indem die dadurch entstehende kältere Lösung nach abwärts sickert, trifft sie überall auf vorgekühlten Schnee, von dem sie einen Theil unter weiterer Abkühlung schmelzen muss. Durch eine Oeffnung am Boden strömt sehr verdünnte Säure mit einer Temperatur wenig unter 0° ab. Die nächste Vervollkommnung nun ist die, dass man die Säure von 66 p. c., welche oben aufzugiessen ist, durch ein Kühlrohr innerhalb der Schneesäule emporsteigen und oben ausfliessen lässt. Es nimmt dann die Säure in ökonomischer Weise von den unteren geringeren Kältegraden allmälig in sich auf und kommt oben mit der tiefsten eigenen Temperatur auf den kältesten Schnee. Es fehlt dann zu einem continuirlichen Betriebe nur noch ein Mechanismus, der dem Säurestrom von oben stets neue Schneemengen von unten entgegen führt. Möglicherweise ist eine verkehrte Anordnung (nach abwärts) vorzuziehen. Ein ganz roher Versuch, bei welchem Vf., statt die Säure im Schnee aufsteigen zu lassen, dieselbe im abfliessenden kalten Strome und in extra bereiteten Kältemischungen abkühlte, fiel überraschend befriedigend aus, denn man erhielt mit Leichtigkeit Temperaturen zwischen —50° und —60° und Vf. zweifelt daher nicht, dass man mittels eines geeigneten Apparates noch tiefere Temperaturen erreichen werde. (Wien. Sitzungsber. **71**. 509.)

## 4. Organische Chemie.

**L. Barth,** Ueber *Tetramethylammonium-Eisencyanür*. Vf. beschreibt diesen Körper, ein Analogon des gelben Blutlaugensalzes, der in gelben hexogonalen Tafeln beim Zusammenbringen von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Tetramethylammoniumhydrat entsteht. (Wien. Anz. 1875. 169.)

**Th. Morawski,** Zur Kenntniss der *Oxycitraconsäure* und anderer Abkömmlinge der Brenzcitronensäuren. Ausführl Ber. (Wien. Sitzungsber. **71**. 243; C.-Bl. 1875. 436.)

**J. Gottlieb,** Ueber die aus Citraconsäure entstehende *Trichlorbuttersäure*. Ausführl. Ber. (Wien. Sitzungsber. **71**. 218; C.-Bl. 1874. 35.)

**L. Claisen,** Beiträge zur Keantniss der *Condensationsproducte des Acetons*. Das erste Condensationsproduct des Acetons, das *Mesityloxyd*, wird durch Oxydationsmittel mit Lebhaftigkeit angegriffen. Salpetersäure giebt Anfangs harzartige Producte, zuletzt Essigsäure und Oxalsäure. Brom wirkt mit Heftigkeit, unter Entwickelung von Bromwasserstoff, ein; fügt man es aber tropfenweise zu einer Lösung des Mesityloxyds in Schwefelkohlenstoff, so entsteht ein Additionsproduct: *Mesityloxyddibromid*, $C_6H_{10}O.Br_2$. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht ein Reductionsproduct von der Formel $C_{12}H_{20}O$; unter gewissen Umständen auch noch ein anderes Product, welches sich in seiner Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{22}O$ nähert. Das zu diesen Versuchen benutzte Mesityloxyd war nach der von

* Vf. bemerkt, dass auf diesen Umstand schon MURRAY hingewiesen hat. Siehe GMELIN's Handb. I. 280.

Baeyer angegebenen Methode durch Condensation käuflichen Acetons mittels Salzsäure dargestellt. Da inzwischen Krämer und Grodzki bei ihrer Untersuchung des rohen Holzgeistes (C.-Bl. 1875. 3) höhere Siedeproducte in grösserer Menge erhalten hatten, in denen sie Mesityloxyd und Phoron vermutheten, wandte sich Vf. an den erst Genannten wegen Ueberlassung einer Quantität der betreffenden Fraction, um daraus das Mesityloxyd darzustellen. Es gelang nun zwar, daraus eine bei 125—135° siedende Fraction auszusondern, allein eine nähere Untersuchung ergab, dass der erhaltene Körper nicht mit dem Mesityloxyd identisch sein konnte, einmal wegen der durch die Elementaranalyse gefundenen Zusammensetzung, welche erheblich von der des Mesityloxyds abweicht, und andrerseits wegen seiner Verbindungsfähigkeit mit Natriumdisulphit, welche das Mesityloxyd nicht besitzt. Eher könnte man geneigt sein, den Körper mit dem von Kane entdeckten, später von Fittig (C.-Bl. 1859. 539) aus rohem Aceton dargestellten und genauer beschriebenen *Dumasin* zu identificiren. (Ber. Chem. Ges. 8. 1256.)

**C. Senhofer,** Ueber neue *Naphtalinderivate.* In das Naphtalin wurden nach der bewährten Methode, Vitriolöl und wasserfreie Phosphorsäure zugleich in höheren Temperaturen einwirken zu lassen, vier $SHO_3$ Gruppen eingeführt. Aus der erhaltenen Tetrasulphosäure entstehen sowohl beim Schmelzen mit Aetzkali als auch beim Destilliren mit Cyankalium krystallinische Körper, mit deren Untersuchung sich Vf. weiter beschäftigt. (Wien. Anz. 1875. 169.)

**O. Jacobsen,** Ueber *propylhaltige Homologe des Mesitylens.* Wie das Methyläthylketon (C.-Bl. 1874. 788) giebt auch das *Methylpropylketon* Condensationsproducte. Dasselbe wurde durch Destillation von essigs. und butters. Kalk dargestellt und dann mit gewöhnlichem Aceton und Schwefelsäure destillirt. Hierdurch erhielt man zwei Producte: *Dimethylpropylbenzol* u. *Methyldipropylbenzol;* ausserdem noch eine höher siedende Flüssigkeit, aus der indess kein Tripropylbenzol zu isoliren war. (Ber. Chem. Ges. 8. 1258.)

**Othm. Zeidler,** Ueber *Anthracen* und sein Verhalten gegen Jod und Quecksilberoxyd. Beim Studium des Anthracens und seiner Derivate hatte Vf. sich zunächst die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob es auf keine Weise möglich wäre das Hydroxylderivat des Anthracens darzustellen, dessen Bildung Graebe und Liebermann wohl beobachtet zu haben glauben, welches sie aber jedenfalls als constanten Körper nicht in die Hand bekamen. Obwohl er zu dem erwünschten Resultate nicht gekommen ist, theilt er doch seine diesbezüglichen Versuche, da sie zu einer praktischen Reinigungsmethode des Anthracens, sowie zu einer mindestens nicht uninteressanten Reaction führten, mit. Das Roh-Anthracen, welches in Arbeit genommen wurde (bezogen von der Wiener Firma Würth u. Comp.), war eine pulverige, gelbbraune Masse von intensivem Theergeruche. Die Reinigung wurde zuerst durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol, dann durch Sublimation für sich und endlich im Wasserstoffstrome versucht, ohne dass hierdurch eine bei der Darstellung in kleinerem Maassstabe lohnende Ausbeute von reinem Anthracen sich hätte erzielen lassen. Es wurde daher die Reinigung nach folgender Methode unternommen, welche die verhältnissmässig kürzeste und einfachste scheint:

Ein Pfund Roh-Anthracen wurde mit Essigäther zu einem dünnen Brei angerührt und durch circa 24—48 Stunden in gelinder Wärme digerirt; hierauf mittels der Bunsen'schen Pumpe abgesogen und mit kaltem Essigäther so lange nachgewaschen, als sich die ablaufende Flüssigkeit noch bräunlich gefärbt zeigte. Der am Filter befindliche Rückstand wurde mit Eisessig gelöst (wo ein bedeutend schwerer löslicher Theil zurückbleibt), das auskrystallisirte Anthracen am Filter gesammelt, getrocknet und sublimirt. Es sublimirte in schönen, farblosen, fluorescirenden Blättern und zeigte den richtigen Schmelzpunkt 213° C. In dem zur Digestion des Roh-Anthracens verwendeten Essigäther, der nun braun tingirt erscheint, befindet sich, neben theerigen Producten, Anthracen gemischt mit einem in kleinen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 188° C. schmilzt. Da aber die Ausbeute (in manchen Anthracenproben findet sich nichts, in anderen wenig) ungenügend und der Körper kaum vollkommen frei von Anthracen erhalten werden konnte, musste die Untersuchung dieses Productes wenigstens vor der Hand unterlassen werden. In erster Linie wurde nun der Versuch Graebe's und Liebermann's das Brom aus dem Dibromanthracen mit alkoholischer Kalilauge herauszunehmen und so zu einem Hydrochinon zu gelangen wiederholt, und es zeigte sich die Angabe von Graebe und Liebermann (C.-Bl. 1870. 460) bestätigt, dass eine Rückbildung von Anthracen Statt findet. Die Anwendung von Glycerin-Kalilauge änderte nichts an dem Vorgange, der wohl durch die Gleichung Graebe's:

$$C_{14}H_8Br_2 + 2(KOH) + C_3H_8O = C_{14}H_{10} + 2(KBr) + C_3H_4O_2 + H_2O$$

richtig ausgedrückt ist. Da aber die Jodsubstitutionsproducte sich in der Regel so abweichend von denen des Chlor u. Broms verhalten, wurde die Jodirung des Anthracens versucht. Jod wirkt auf in Benzol oder Alkohol gelöstes Anthracen nicht ein, ebenso wenig gelang die Darstellung des Jodanthracens durch Eintragung der nöthigen Menge von Jod in eine Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff, analog der Bildung des Dibromanthracens. Das Product war in beiden Fällen ein verschmiertes Anthracen. Auch ein Zusammensublimiren von Jod und Anthracen gab das gewünschte Resultat nicht. Es lag

nunmehr nahe, die ausgezeichnete Methode der Jodirung von Hlasiwetz und Weselsky zu versuchen, und diese führte zu einem ganz unerwarteten Resultate. Es wurden, um nach dem Schema:

$$C_{14}H_{10} + HgO + J_4 = B_{14}H_8J_2 + HgJ_2 + H_2O$$

zwei Jod einzuführen, 10 Grm. Anthracen in heissem Alkohol gelöst, 12,2 Grm. Quecksilberoxyd und 26,4 Grm. Jod eingetragen u. mit aufsteigendem Kühler auf dem Sandbade erhitzt. Schon nach Verlauf einer Stunde begannen sich aus der früher klaren Flüssigkeit Krystallnadeln auszuscheiden, deren Menge nach Verlauf von 3—4 Stunden nicht mehr zunahm. Nach dem Erkalten wurde die hellgelb gewordene Flüssigkeit abfiltrirt, die auf dem Filter bleibende Masse mit heisser Jodkaliumlösung behandelt, um Quecksilberjodid zu entfernen, die getrockneten Krystalle sublimirt, da noch Anthracen beigemischt war, mit heissem Alkohol einige Male ausgekocht und endlich aus Eisessig 8—10 mal umkrystallisirt. Die so erhaltenen Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 273—275°, waren jodfrei und deren Analyse stimmte zu der Formel des Anthrachinons. Auch in dem ganzen Verhalten zeigte sich die Substanz als identisch mit dem gewöhnlichen Anthrachinon: sie veränderte sich beim Kochen mit alkoholischer oder wässeriger Kalilauge nicht, gab mit Zinkstaub und Kalilauge erhitzt die charakteristische, rothe Färbung und mit rauchender Schwefelsäure anhaltend gekocht und hierauf mit Aetzkali geschmolzen die violette Farbe des Alizarinkalis. Um zu sehen, ob die Ausbeute, welche nur 40 p. c. des angewendeten Anthracens betrug, nicht gesteigert werden könnte, wurde der Versuch mit geänderten Mengen wiederholt, und zwar nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_{10} + 2(HgO) + 3(J_2) = C_{14}H_8O_2 + 2(HgJ_2) + 2(JH).$$

Hierbei wurde eine Ausbeute von circa 70 p. c. an Anthrachinon erzielt. Im alkoholischen Filtrate befand sich noch mit Jod verschmiertes Anthracen. Ein Substitutionsproduct konnte wenigstens daraus nicht isolirt werden. Auf die Frage, ob die Reaction nach dem obenstehenden Schema glatt vor sich geht oder aber das Endproduct erst das Resultat einer secundären Reaction ist, glaubt Vf. nicht eingehen zu sollen, da ja das Studium derselben — wenigstens in Fällen wo Jod und Quecksilberoxyd substituirend wirkt — von anderer Seite bereits in Angriff genommen wurde. Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Verschiedenheit der Einwirkung obgenannter Reagentien in diesem Falle nur von der eigenthümlichen Stellung, welche 2 Wasserstoffatome im Anthracen einnehmen, herrühre, konnte man nicht erwarten, dass bei weiterer Einwirkung von Jod u. Quecksilberoxyd eine fernere Oxydation Statt finde; ein Versuch, vorgenommen in dem Verhältnisse von 1 Mol. Anthracen auf 4 Mol. Quecksilberoxyd und 6 Mol. Jod, gab auch, wie zu erwarten, ebenfalls Anthrachinon, während die alkoholische Lösung von nicht verbrauchtem Jod dunkelroth gefärbt blieb. Vf. wagt nicht aus diesem Verhalten des Anthracens allein schon den allgemeinen Schluss zu ziehen, dass Jod und Quecksilberoxyd, sobald sie bei einem, mit ihnen in Reaction tretenden Körper Wasserstoffatome in einer besonderen Stellung finden, welche der Bildung eines Ketons oder Doppel-Ketons (auch Chinons, wenn man Anthrachinon als solches auffassen will) günstig ist, nicht substituirend, sondern oxydirend wirken; daher gedenkt er, um zu sehen, ob die Reaction eine Verallgemeinerung zulässt, in dieser Richtung Versuche mit Malonsäure und Stilben anzustellen, bei welchen die erstere Mesoxalsäure, das letztere Stilbenoxyd oder ein Oxystilben-Doppelketon geben müsste.

Gleichzeitig zeigt Vf. an, dass er mit der Untersuchung der Einwirkung von Jod und Schwefelquecksilber auf organische Substanzen beschäftigt ist und sich die Versuche in dieser Richtung vorbehalten möchte. Er denkt dabei, zum Mindesten bei Körpern, auf welche Jod und Quecksilberoxyd oxydirend wirkt, zu geschwefelten Producten zu gelangen. Bei Anthracen findet eine Einwirkung Statt, wenn man es in alkoholischer Lösung mit den besprochenen Substanzen erhitzt. Auch Naphtalin tritt mit ihnen in Reaction und giebt einen in Nadeln krystallisirenden, gelblichen Körper. Ueber die Resultate dieser und ähnlicher Versuche wird seinerzeit ausführlicher berichtet werden. (Wien. Sitzungsber. 71. 427.)

**O. Rembold,** Ueber einige *Abkömmlinge der Ellagsäure.* Beim Destilliren der Ellagsäure über Zinkstaub erhält man einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$, der von den übrigen bekannten Körpern dieser Formel verschieden ist. Beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam erhält man als Hauptproducte die Säuren $C_{14}H_{10}O_7$ und $C_{14}H_8O_6$. (Wien. Anz. 1875. 168.)

**S. Barth** und **C. Senhofer,** Ueber die Einwirkung *rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulphosäure* und eine neue *Benzoldisulphosäure.* Die Vff. haben eine neue, der Metareihe angehörige Benzoldisulphosäure dargestellt und diese, sowie mehrere Salze derselben untersucht. Das daraus erhaltene Metadicyanbenzol liefert, mit Kalilösung gekocht, reine Isophtalsäure. Schliesslich machen die Vff. noch einige Bemerkungen über die Kalischmelze in Bezug auf den Umstand, ob dieselbe zur Feststellung von Isomerieverhältnissen vollkommen unbrauchbar sei oder nicht. (Wien. Anz. 1875. 168.)

**F. Schardinger,** Ueber *Nitroderivate des Anthraflavons.* Bei der Behandlung dieses Körpers mit Salpetersäure entstehen vornehmlich ein Tetranitroanthraflavon, sowie als

Oxydationsproduct eine Trinitrooxybenzoësäure. Von beiden Körpern werden einige Salze beschrieben. (Wien. Anz. 1875. 168.)

**H. Hlasiwetz** und **J. Habermann**, Ueber das *Arbutin*. Ausführl. Ber. (Wiener Sitzungsber. 71. 481; C.-Bl. 1875. 276.)

**Tilden**, *Kirschlorbeeröl*. Das flüchtige Oel der Kirschlorbeerblätter ist blausäurehaltig wie das Bittermandelöl (etwa 2 p. c. Umney). Es besteht nach dem Vf. zum grössten Theile aus Benzaldehyd, welcher durch Behandlung mit saurem schwefligs Natron ausgezogen werden kann. Der 1 bis 2 p. c. betragende Rückstand des Oeles ist klebrig u. enthält etwas Harz. Durch Behandlung mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure wird er leicht in Benzoësäure verwandelt. Vf. hält ihn der Hauptsache nach für Benzylalkohol. (The Pharm. Journ. and Transact. [3] 1875. 761.)

**E. Geissler**, Ueber den *Bitterstoff von Solanum Dulcamara*. Vf. hat diesen Stoff, das *Dulcamarin*, nach einer von ihm genau beschriebenen Methode isolirt und untersucht. Aus seiner Zusammensetzung berechnet sich die Formel $C_{22}H_{34}O_{10}$. Das Dulcamarin bildet zerrieben ein schwach gelbliches, luftbeständiges, vollkommen geruchloses Pulver. Der Geschmack ist Anfangs stark bitter, später andauernd süss, wie das bekannte Verhalten des Bittersüss es zeigt. In der Wärme schmilzt es zusammen. Aus seinen Lösungsmitteln erhalten ist es eine gelbbraune, in dünnen Schichten rein gelbe, durchsichtige, harzige luftbeständige Masse. Es zeigt, bis auf den Stickstoffgehalt, viele Eigenschaften, welche schon Wittstein angegeben hat. Es löst sich in 5 Thln. heissen und in 8,5 Thln. kalten Alkohols von 90 p. c., sowie in 30 Thln. kalten und in 25 Thln. heissen Wassers. Die Lösungen in Alkohol und in heissem Wasser sind mehr oder weniger rothbraun, die in kaltem Wasser ist stark weingelb gefärbt, sämmtliche Lösungen reagiren neutral. Die wässrige Lösung schäumt stark beim Schütteln. Einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit befördern die Löslichkeit des Dulcamarins in Wasser sehr bedeutend. In Aether, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther ist das Dulcamarin ganz unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Essigäther. Essigsäure löst es leicht zu einer weingelben Flüssigkeit auf. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet das Dulcamarin sogleich eine gelbrothe, nach und nach reiner roth und zuletzt kirschroth werdende Lösung, welche nach mehrstündigem Stehen wieder blasser wird. In der Lösung des Dulcamarins in concentrirter Schwefelsäure bringt Zucker eine gelbe Farbe hervor, welche allmälig von den Rändern aus schön kirschroth und nach einigen Stunden schwarzbraun wird. Concentrirte Salzsäure löst das Dulcamarin mit schwach gelber Farbe, welche nach und nach verschwindet. Concentrirte Salpetersäure verhält sich wie concentrirte Salzsäure, nur löst sie mit etwas intensiverer Farbe. Fröhde's Reagens (Lösung von Molybdänsäure in conc. Schwefelsäure) färbt das Dulcamarin erst gelbbraun, später an den Rändern violet. Aetzende Alkalien und Barytwasser lösen das Dulcamarin, besonders beim Erwärmen, mit dunkelrothbrauner Farbe, Säuren erzeugen in diesen Lösungen Niederschläge. Gerbsäure fällt die wässrige Lösung des Dulcamarins weisslich. Platinchlorid fällt das Dulcamarin nicht, entgegen einer von Wittstein angestellten Beobachtung. Ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid bewirken ebenfalls keine Fällung, beim Erwärmen tritt Reduction ein. Bleiacetatlösung erzeugt in spirituöser und wässriger Lösung des Dulcamarins eine schwache Trübung, Bleiessig einen voluminösen Niederschlag. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen das Dulcamarin; ein harzartiger Körper scheidet sich ab, in der Lösung kann durch ammoniakalische Kupferlösung Zucker nachgewiesen werden. Frisch dargestelltes Emulsin, welches Salicin sofort zerlegte, bewirkte keine Spaltung. Hefe, durch Zucker auf ihre Wirksamkeit geprüft, zerlegte das Dulcamarin ebenfalls nicht. Das lufttrockene Dulcamarin verliert bei 105° C. 5 p. c. Wasser, in höherer Temperatur erleidet es keinen Gewichtsverlust mehr, schmilzt bei 160° C., geht bei 170° blasig in die Höhe und fängt bei 205° an sich unter Bräunung und Entwickelung von Dämpfen zu zersetzen. Diese Dämpfe reagiren neutral. Hierdurch unterscheidet sich das reine Dulcamarin sowohl von dem nach Wittstein, als von dem mittels Kohle dargestellten, welche beide sich unter Entwickelung sauer reagirender Dämpfe zersetzen. Im offenen Platintiegel erhitzt verbrennt das Dulcamarin mit leuchtender, russender Flamme und einem an Kohlenhydrate erinnernden Geruche, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Das Dulcamarin ist ein Glykosid und wird durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure in *Dulcamaretin* $C_{16}H_{26}O_6$ und Zucker gespalten nach der Gleichung: $C_{22}H_{34}O_{10} + 2H_2O = C_{16}H_{26}O_9 + C_6H_{12}O_6$. (Arch. Pharm [3] 7. 289.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**M. Buchner**, *Analyse der Moritzquelle* in Sauerbrunn bei Rohitsch in Südsteiermark. Diese Quelle liegt im Curorte Sauerbrunn am Fusse des Parkhügels Jankomir, entspringt mehrere Klafter unter der Erde aus einem Bohrloche, welches in einen gemauerten Schacht mündet, aus dem das Wasser mittels einer Pumpe gehoben wird. Quellentemperatur am 16. October. 11,3° C. bei 14,1° Lufttemperatur, am 17. October 12,25° bei 21,2° Lufttemperatur. Das Wasser ist vollkommen klar, sehr stark moussirend, von angenehmem Geschmack.

Aus den gefüllten Flaschen entweicht beim Oeffnen derselben das Kohlensäuregas sehr heftig, wonach das Wasser noch längere Zeit perlend bleibt. Beim Aufbewahren in geschlossenen Flaschen bleibt das Wasser klar; am Boden findet sich nur wenig eines bräunlich gefärbten Absatzes. Die Analyse ergab in 10000 Theilen Wasser:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kaliumsulphat | 0,4068 | Ferrocarbonat | 0,0505 |
| Kaliumnitrat | 0,0404 | Thonerdephosphat | 0,0274 |
| Natriumsulphat | 5,2125 | Calciumphosphat | 0,0054 |
| Natriumchlorid | 0,4623 | Kieselsäure | 0,2270 |
| Natriumcarbonat | 2,2385 | Sa. der fixen Bestandth. | 23,2642 |
| Calciumcarbonat | 9,0230 | Halbgebund. Kohlensäure | 7,5813 |
| Magnesiumcarbonat | 5,5660 | Freie Kohlensäure | 23,2387 |
| Strontiumcarbonat | 0,0044 | Sa. der wägb. Bestandth. | 54,0842 |

(Wien. Sitzungsber. **71**. 309.)

**J. Volhard** berichtet über die *Zusammensetzung des Schwefelwassers von Bir Kerawi* in der Libyschen Wüste, welches unter seiner Leitung von Hessert untersucht worden ist. Die Resultate dieser Untersuchung sind bereits C.-Bl. 1875. 311 mitgetheilt. (N. Rep. Pharm. **24**. 541.)

**W. Meyer,** Analyse des *Trinkwassers von Mechernich* am Bleiberg. Die vielfach aufgestellte Behauptung, dass das Trinkwasser von Mechernich (Regierungsbezirk Aachen) und nächster Umgebung wegen der Nähe des Bleiberges resp. wegen des Vorkommens von Bleierzen in dortiger Gebirgsformation schlecht, wenn nicht ungesund sein müsse, gab Veranlassung, dieses Trinkwasser zu untersuchen. Die Analysen ergaben, dass sämmtliche zur Prüfung gekommene Wässer absolut frei von schädlichen Metallsalzen waren. (Pol. Journ. **218**. 79).

**G. Tschermak,** Die *Bildung der Meteoriten* und der *Vulcanismus*. (Wien. Sitzungsbericht **71**. 661.)

## 8. Technische Chemie.

**Maischbrennapparat** *mit continuirlichem Betriebe* von Rob. Ilges und Co. in Breslau. (Pol. C.-Bl. **29**. 1160.)

**W. Pfanhauser,** Ueber die *Versilberung nach dem Gewichte* auf galvanischem Wege und besonders über die metallometrische Wage von Roseleur. (Pol. C.-Bl. **29**. 1216.)

**F. A. Thum,** Bemerkungen über *Zinkindustrie*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **34**. 357.)

**J. v. Ehrenwerth,** Erzeugung von *gegossenem Puddlingsstahl u. Puddlingseisen*. Vorschläge zur Durchführung eines Processes, bei welchem das Puddlingsproduct in flüssigem Zustande erhalten u. durch Giessen gewonnen wird. (Oest. Ztschr.; Pol. C.-Bl. **29**. 1170.)

**A. Eilers,** Ueber die Fortschritte beim *Silber-, Blei-Hüttenwesen* im Westen der Vereinigten Staaten im J. 1874. (B.- und Hüttenm.-Z. **34**. 376.)

**F. A. Thum,** Das *Bleihüttenwesen* zu Cartagena. (B.- u. Hüttenm.-Z. **34**. 389.)

**C. Blömcke,** Entwurf einer *Aufbereitungsanstalt für Bleierze und Zinkblende*. (B.- und Hüttenm.-Ztg **34**. 365.)

**A. Hartmann,** Die Insel *Bornholm und ihr Kohlenbergbau*. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **34**. 367. 373. 382.)

**Bindschedler u. Busch,** Ueber *Eosin*. Die Untersuchung von A. W. Hofmann (C.-Bl. 1875. 181) hat bewiesen, dass das Eosin ein Abkömmling des Resorcins resp. des Fluoresceïns und zwar das Kalisalz des Tetrabromfluoresceïns ist. Die Darstellung des Fluoresceïns hat an der Hand der Arbeiten Baeyer's und E. Fischers durchaus keine Schwierigkeit und erhält man bei der Fabrication im Grossen fast theoretische Ausbeute und ohne Mühe ein sehr reines Product. Die Bromirung des Fluoresceïns verläuft ebenfalls mit fast theoretischer Ausbeute. Nur die technische Darstellung von Resorcin hatte bis vor Kurzem grosse Schwierigkeiten. Die beste Quelle für Resorcin war das Brasilin, welches nach der Beobachtung von E. Kopp bei der trockenen Destillation reichliche Mengen sehr reinen Resorcins giebt. Die Beschaffung grosser Mengen Brasilins ist aber sehr schwierig. Auf Veranlassung von E. Kopp hat Egli Versuche zur Darstellung der Benzoldisulphosäure gemacht (C.-Bl 1875. 516), welche bekanntlich sehr leicht durch Hydroxyliren in Resorcin umgewandelt wird. Nach den Beobachtungen, die die Vff. in grossem Maassstabe in ihrer Fabrik gemacht haben, erweist sich die Methode Egli's als sehr praktisch zur fabrikmässigen Darstellung der Benzoldisulphosäure u. des Resorcins. Da auf diese Weise die Umwandlung des Benzols in Resorcin bei sehr sorgfältiger Leitung der Operationen sehr glatt und mit fast theoretischer Ausbeute verläuft, so ist der Erstellpreis ein verhältnissmässig sehr billiger (circa 30 Francs pr. Kilo). Die Phtalsäure wird zum selben Preise in den Handel geliefert, das Brom kostet circa 5 Francs pr. Kilo. Es ist daher jetzt schon der Erstellpreis des Eosins kaum höher als der von Safranin und da das Eosin jetzt allgemein

schon unter 100 Francs pr. Kilo offerirt wird, so steht wohl dessen massenhafter Anwendung auf Seide, Wolle und Baumwolle nichts mehr im Wege. Das Fluoresceïn bromirt sich ungemein leicht in eisessigsaurer Lösung oder sehr fein in Wasser vertheilt, nur ist es einigermassen schwierig, die richtige Stufe der Bromirung zu treffen u. hiervon hängt die Nuance und die Klarheit des Eosins ab. Das gereinigte Fluoresceïn färbt aus schwach essigsaurem Bade Seide sehr schön gelb; taucht man die so gefärbte Seide in eine sehr verdünnte Lösung von Brom in Wasser, so färbt sich die Seide roth, da sich auf der Faser das Fluoresceïn bromirt und in Eosin verwandelt. Je mehr man auf die fluoresceïngelb gefärbte Seide Bromwasser einwirken lässt, je röther wird die Nuance, nach und nach erreicht man den blausten Eosinton und ein weiterer Zusatz von Brom zerstört dann den Farbstoff gänzlich. Aus diesem leicht auszuführenden Versuche ersieht man, wie wichtig die Bromirung bei der Fabrication des Eosins ist und man kann sehr leicht auf demselben Seidenstrange vom reinen Fluoresceïngelb bis zum bläulichsten Eosinroth alle Nuancen erscheinen lassen. (Must.-Z. **24**. 305.)

**C. Willgerodt,** Zur Kenntniss des *Alizarins* u. *Oxyanthrachinons*. Den früher (C.-Bl. 1875. 392) von Claus und Willgerodt gegebenen Bemerkungen ist noch Folgendes hinzuzufügen. Die Trennung des künstlichen Alizarins von seinem steten Begleiter, dem Oxyanthrachinon gelingt in vorzüglicher Weise nach der Methode, welche auf der Löslichkeit des Kalk- oder Barytsalzes des Oxyanthrachinons und der Unlöslichkeit des Alizarinkalkes in Wasser beruht. Nur macht Vf. darauf aufmerksam, dass einerseits das Kalksalz des Alizarins in viel heissem Wasser nicht absolut unlöslich ist, und dass andererseits das Kalksalz des Anthrachinons eine bedeutende Menge Wasser zu seiner Lösung gebraucht. Vf. sah sich deshalb veranlasst, neben dieser Methode noch einer anderen sich zu bedienen, welche nach seiner Angabe annähernd zur quantitativen Trennung der beiden Körper benutzt werden kann. Er löst das zu untersuchende künstliche Alizarin, nachdem die Säure, Salze und das Anthrachinon auf bekannte Weise entfernt sind, in einer für die angewendete Menge genau berechneten Quantität von in Wasser gelöstem Kaliumhydroxyd auf, so dass ganz neutrales Alizarat entsteht, trocknet im Wasserbade ein und zieht den feingepulverten Rückstand so oft mit Alkohol aus, bis die anfänglich blutroth gefärbten Auszüge eine braunviolette Färbung annehmen. Dieselben werden gesammelt und zur Trockne verdampft; der Rückstand wieder aufgelöst in Wasser, scheidet auf Zusatz von Säuren reines Oxyanthrachionon als strohgelben gallertartigen Niederschlag aus, während der vom Alkohol nicht gelöste Theil des ersten trockenen Rückstandes aus reinem Alizarin besteht. Das so erhaltene, alizarinfreie Oxyanthrachinon lässt sich weiter noch aus kochendem Eisessig umkrystallisiren; es ist unlöslich in kochender Alaunlösung, wenig löslich in kochendem Wasser. Vf. hat geringe Mengen desselben mit etwa dem 5- bis 6-fachen Gewichte Aetzkali in bekannter Weise unter Zusatz einiger Tropfen Wasser im Silbertiegel auf 200° erhitzt und schon nach einstündigem Schmelzen vollständig in Alizarin übergeführt. Diese kurze Zeitdauer beim Arbeiten im Kleinen, verglichen mit der langen Zeitdauer der Operation im Grossen, sowie der ganze Verlauf des Schmelzungsprocesses brachte den Vf. auf den Gedanken, dass die Oxydation des Oxyanthrachinons zu Alizarin wesentlich durch den Sauerstoff der Luft bewirkt werde, u. beabsichtigt er deshalb, auf Veranlassung von Claus seine Versuche unter Einblasen von atmosphärischer Luft in die schmelzende Masse zu wiederholen, um auf diese Weise nicht nur das Oxyanthrachinon, sondern vielleicht auch das Anthrachinon in Alizarin überführen zu können. (Inauguraldiss.; Must.-Z. **24**. 308.)

---

## Die Fabrication des essigsauren Natrons und der reinen Essigsäure aus Holzessig,

von

Ernst Dollfus.

(Schluss.)

Nachdem die Bereitung des essigsauren Natrons beschrieben worden ist, möge nun die Herstellung der reinen Essigsäure folgen.

Die reine Essigsäure des Handels besteht gewöhnlich entweder aus dem Eisessige oder aus einer wasserhaltigen verdünnten Essigsäure. Der sogen. Eisessig ist das reine Hydrat der Essigsäure u. somit die höchst concentrirte Form dieser Säure, da aber die Herstellung des Eisessigs eine ziemlich umständliche ist, so stellt sich der

Preis der Essigsäure in dieser Form verhältnissmässig viel höher als der einer verdünnteren Säure; man verwendet daher für viele Zwecke mit Vortheil eine Essigs. von 7—8 B. = spec. Gew. von 1,050 bis 1.060, entsprechend einem Gehalte von 40 bis 50 p. c. Eisessig. Zu diesem Behufe zersetzt man das reine essigsaure Natron mit concentrirter Schwefelsäure. Der Theorie nach würden gleiche Aequivalente von beiden Körpern zur vollständigen Zersetzung genügen und lauten auch viele Vorschriften, die man in technischen Lehrbüchern findet, dem entsprechend; in der Praxis hat man aber gefunden, dass bei Verwendung von 1 Aeq. krystallisirtem essigs. Natron auf 2 Aeq. conc. Schwefelsäure mehr Vortheil ist. Der Grund dafür ist ein sehr einfacher. Erhitzt man ein Gemenge von gleichen Aequivalenten essigsaurem Natron und Schwefelsäure, so entsteht wasserfreies Glaubersalz und Essigsäure destillirt über. Das Glaubersalz bildet aber eine trockne Masse, die viel Essigsäure in sich zurückhält, man muss daher, um keine Einbusse an Essigsäure zu erleiden, die Hitze gegen das Ende der Destillation ungemein steigern, wobei, da das Gemisch beider Körper selten ein ganz gleichmässiges ist, leicht brenzliche Körper durch Verkohlung des essigsauren Natrons entstehen, die sich mit verflüchtigen oder sich mit der Schwefelsäure zu schwefliger Säure umsetzen und das Destillat verunreinigen. Man erhält somit kein so reines Product; indessen mag zugegeben werden, dass, wenn man im Kleinen operirt, man bei Verwendung gleicher Aequivalente beider Körper auch recht gute Resultate erhalten kann; das liegt aber einfach daran, dass man kleine Portionen viel besser durchmengen und durchheizen kann als grössere. Wendet man indessen auf 1 Aeq. essigsaures Natron 2 Aeq. Schwefelsäure an, so bildet sich zweifach schwefelsaures Natron und Essigsäure wird frei. Das Natrondisulphat ist aber ein Körper, der in der Hitze flüssig ist und aus dem sich die Essigsäure daher viel schneller und bei viel niedrigerer Temperatur austreiben lässt als aus dem Monosulphat. Auch ist die hierbei erhaltene Essigsäure concentrirter, weil das Natrondisulphat zwar in der Hitze die Essigsäure abgiebt, aber einen Theil des Wassers zurückhält, während, wenn man gleiche Aequivalente beider Körper erhitzt, sämmtliches Krystallwasser des essigsauren Natrons, sowie das Hydratwasser der Schwefelsäure mit der Essigsäure frei werden und überdestilliren, so dass die erhaltene Säure wesentlich wasserhaltiger ausfällt. Zur fabrikmässigen Darstellung der Essigsäure nach dieser Methode verwendet man eiserne Kessel mit kupfernem Helme und Kühlschlange, bringt zuerst das krystallisirte essigsaure Natron in den Kessel und giesst dann schnell unter Umrühren die Schwefelsäure hinzu. Hierauf setzt man den Helm des Destillationsgefässes auf, lutirt ihn sorgfältig mit Lehm oder Thon u. verbindet ihn mit der Kühlvorrichtung. Man überlässt den Kessel einige Zeit der Ruhe, damit die Schwefelsäure die Salzmasse möglichst durchdringe und heizt hierauf an. Zuerst destillirt die concentrirteste Essigsäure, aber nach und nach wird das Destillat immer verdünnter, bis zuletzt ein Moment eintritt, wo nur noch Wasser abläuft. Man unterbricht jetzt die Destillation, nimmt den Helm des Kessels ab und kann dann bei offenem Feuer den Inhalt desselben, das saure schwefelsaure Natron, so weit einkochen, dass dasselbe beim nachherigen Ausschöpfen u. Füllen in bleierne Pfannen im Erkalten fest wird und so verkauft werden kann. Dasselbe findet bekanntlich neuerdings in der Färberei und Druckerei als sogen. Weinsteinpräparat vielfache Verwendung und ist jedenfalls ebenso vortheilhaft und leicht zu placiren wie das Glaubersalz, welches man erhalten würde, wenn man nur 1 Aeq. Schwefelsäure in Anwendung gebracht hätte. Die Schwefelsäure, welche hierbei angewendet wird, kann englische von 66° sein; da dieselbe aber verhältnissmässig immer etwas theurer kommt als eine schwächere Schwefelsäure, so kann man ohne Nachtheil auch 60 grädige verwenden. Die so erhaltene Essigsäure ist noch nicht vollständig rein, sie enthält selbst bei sorgfältigstem Operiren stets geringe Mengen schwefliger Säure, empyreumatische Stoffe, Spuren von Kupfer und Eisen, von den Destillationsgefässen herrührend, und, wenn man mit essigsaurem Natron gearbeitet hat, welches aus Soda

dargestellt worden, etwas Salzsäure, herrührend von dem Kochsalzgehalte der calcinirten Soda. Um die Säure von dem Gehalte an schwefliger Säure zu befreien, digerirt man sie einige Zeit mit etwas Braunstein- oder Mennigepulver und unterwirft sie sodann der Rectification. Diese Operation kann man bei kleinerem Betriebe in Glasretorten mit gläsernen Kühlapparaten vornehmen, bei einigermaassen grösserer Production empfiehlt es sich indessen, statt dieser metallene Destillationsgefässe zu verwenden, und zwar kupferne Kessel mit silbernem Helm und Kühlschlange. Letztere sind zwar immerhin ziemlich kostspielig, machen sich aber dadurch, dass sie es ermöglichen, eine von Metallsalzen absolut freie Essigsäure zu gewinnen und dass sie von der Säure so gut wie gar nicht angegriffen werden, somit bei Weitem länger halten als kupferne Apparate, mit der Zeit recht wohl bezahlt. Man füllt den Kessel mit der Essigsäure an u. fügt ein kleines Quantum krystallisirtes essigsaures Natron hinzu, wodurch man die etwa vorhandene Salzsäure bindet, setzt hierauf den Helm auf, den man gut lutirt und verbindet ihn mit der Kühlschlange. Alsdann heizt man den Kessel an und fängt das zuerst übergehende Destillat für sich auf (dasselbe ist eine ganz schwache Essigsäure, die noch immer etwas Empyreuma enthält), um es anderweitig zu verwerthen; sobald man am Geruche der destillirenden Säure erkennt, dass keine flüchtigen Theerkörper mehr vorhanden sind, kann man mit Sicherheit annehmen, dass das Destillat nunmehr vollständig rein ist; man destillirt daher weiter und erhält nun eine mehr und mehr concentrirte Säure. Da Essigsäure einen höheren Siedepunkt als Wasser besitzt, so ist es erklärlich, dass beim Rectificiren das zuerst übergehende Destillat wasserhaltiger ist als das zuletzt erhaltene; dadurch, dass man von Zeit zu Zeit eine Probe des Destillates mit dem Aräometer abwiegt, erfährt man den Grad der Concentration und kann dadurch, dass man die verschiedenen Destillate getrennt auffängt, Essigsäure von 6 bis 11°B. erhalten. Handelt es sich nur um Gewinnung einer reinen wasserhaltigen Essigsäure, so vereinigt man sämmtliche Destillate und erzielt dadurch ein Product, welches im Durchschnitte 8°B. hat, entsprechend einem Gehalte von 50 p. c. reinem Essigsäurehydrate; will man dagegen Eisessig darstellen, so muss man die Destillate getrennt auffangen und zwar den Vorlauf von dem später Fliessenden so lange trennen, bis derselbe 8°B. zeigt. Man erhält auf diese Weise zwei Portionen: den Vorlauf, der ca. 7°B. hält, entsprechend einem Gehalte von 40 p. c. Essigsäurehydrat, und ein stärkeres Product von ca. $9^1/_2{}^0$ B., welches, um daraus Eisessig zu erhalten, weiter verarbeitet werden muss.

Die auf diese Weise erhaltene wässerige Essigsäure von 7°, resp. 8°B. bildet ein farbloses Liquidum von rein saurem Geruche und Geschmacke. Beim Aufbewahren in Glasgefässen am Lichte soll sie sich nicht färben und gilt dies vielfach als Kriterium für die Reinheit des Productes, weil eine von Theerkörpern nicht ganz freie Essigsäure unter der Einwirkung des Lichtes sehr bald gelb wird. Absolute Abwesenheit von Metallsalzen, Kupfer- und Eisensalzen, sowie von Mineralsäuren, schwefliger und Salzsäure ist selbstverständlich und wird auch mit Leichtigkeit erreicht, wenn man in der vorher beschriebenen Weise mit Sorgfalt operirt. Diese verdünnte Essigsäure findet neuerdings in der Technik vielfache Anwendung, so unter Anderem zur Bereitung von Fruchtäther, ganz besonders aber in letzter Zeit in der Cattundruckerei zur Herstellung von Farben mittels künstlichen Alizarins.

Eine sehr verbreitete Anwendung findet auch seit längerer Zeit das reine Hydrat der Essigsäure, der sogen. Eisessig. Die früheren Vorschriften zur Herstellung dieses Körpers lauteten allgemein dahin, dass man ein entwässertes reines essigsaures Salz mit 66° Schwefelsäure destilliren sollte; diese Methoden mögen, im Kleinen ausgeführt, sehr brauchbare Resultate ergeben, für fabrikmässigen Betrieb bieten sie indessen vielfache Uebelstände, denn vor Allem wird es durch den Umstand, dass das zur Anwendung gebrachte essigsaure Salz, sowie die englische Schwefelsäure nie ganz wasserfrei sind, nie oder nur schwierig gelingen, ein absolutes Hydrat zu er-

halten; alsdann treten bei Verwendung gleicher Aequivalente essigsauren Salzes und Schwefelsäure dieselben Uebelstände auf, die bei Bereitung der verdünnten Essigsäure aufgeführt wurden, und endlich erhitzt sich beim Mischen eines wasserfreien essigsauren Salzes mit Schwefelsäure die Mischung sehr bedeutend, so dass viel Essigsäure verdampft und dadurch vielfacher Verlust entsteht, während die mit der Operation betrauten Arbeiter von den sauren Dämpfen ungemein belästigt werden. Alles dieses sind die Gründe, welche es erklärlich machen, dass man in letzter Zeit zur fabrikmässigen Darstellung der Essigsäure ein anderes Verfahren anwendet, welches vielleicht umständlicher ist, aber die Garantie bietet, ein ausgezeichnetes Product zu liefern, es ist das Verfahren des Franzosen MELSENS. Dasselbe beruht darauf, dass sich Essigsäure mit essigsaurem Kali zu einem wasserhaltigen Doppelsalze vereinigt, welches beim Erhitzen zuerst das Wasser und bei höherer Temperatur das eine Atom Essigsäurehydrat abgiebt, während neutrales essigsaures Kali zurückbleibt, welches sofort wieder zur Herstellung einer neuen Portion des Doppelsalzes dienen kann.

Zur praktischen Verwendung des Melsens'schen Verfahrens operirt man wie folgt: Man bereitet zuerst wasserfreies geschmolzenes essigsaures Kali, indem man reine Essigsäure mit Pottasche sättigt und die Lauge zur Trockne eindampft, um sie alsdann zu schmelzen. Das Schmelzen geschieht in ähnlicher Weise wie beim essigsauren Natron, denn entwässertes essigsaures Kali schmilzt gleichfalls bei einer Temperatur von $+300^0$. Sobald das Salz gleichmässig im Flusse ist, wird es ausgeschöpft und in Dämpfern zur Abkühlung gegeben, worauf man es durch Zerklopfen möglichst zerkleinert und in einen kupfernen Destillationskessel bringt. Das Zerkleinern muss möglichst schnell erfolgen, weil das geschmolzene Salz sehr hygroskopisch ist und beim Liegen an der Luft Feuchtigkeit sehr begierig aufsaugt. Im Kessel übergiesst man dann das zerkleinerte Salz mit der nöthigen Menge reiner Essigsäure von $9^1/_2{}^0$B. Die hierzu verwendete Säure ist diejenige, welche, wie vorher beschrieben, bei Rectification der durch Zersetzung von krystallisirtem essigs. Natron mit 2 Aeq. Schwefelsäure gewonnenen conc. Essigsäure erhalten wird, indem man den empyreumatischen Vorlauf, sowie den darauf fliessenden schwächeren Theil des Destillates von dem späteren concentrirteren getrennt hat. Das Gemenge im Destillationskessel rührt man wiederholt gut um, damit sich das Doppelsalz von zweifach essigsaurem Natron bilde, und setzt hierauf den Destillationsapparat in Stand, indem man den Helm aufsetzt, lutirt und mit der Kühlvorrichtung verbindet. Helm u. Kühlapparat müssen hierbei auf alle Fälle von Silber sein. Alsdann erhitzt man den Kessel und fängt die Destillate unter sorgfältiger Prüfung derselben getrennt auf. Das zuerst überdestillirende ist ganz wässerige Essigsäure, die jedoch in dem Maasse, wie die Temperatur steigt und die Zersetzung des Doppelsalzes eintritt, mehr und mehr concentrirt wird. Dadurch, dass man von Zeit zu Zeit eine Probe des Destillates in ein Probirröhrchen füllt und dasselbe in kaltes Wasser hält, ersieht man, ob reines Essigsäurehydrat destillirt, denn sobald dies geschieht, wird beim Abkühlen der Probe dieselbe zu einer eisartigen Masse erstarren, da reines Essigsäurehydrat bei $+15^0$ fest wird. Sobald man diesen Umstand constatirt, fängt man das Destillat getrennt auf und destillirt so lange, bis das Destillat anfängt schwach zu fliessen; dies ist ein Zeichen, dass nunmehr ziemlich alle Essigsäure, die an das essigsaure Kali gebunden war, übergegangen ist; man unterbricht daher die Destillation, indem man das Feuer herauszieht, und lässt das Destillationsgefäss abkühlen, um dasselbe alsdann wieder mit wässeriger Essigsäure aufzufüllen und auf's Neue Eisessig zu gewinnen. Mit derselben Menge essigsaurem Kali kann man bei sorgfältigem Arbeiten eine ganz unbeschränkte Anzahl Destillationen vornehmen, nur muss man sich hüten, zuletzt die Erhitzung nicht zu weit zu treiben, weil dann sonst Zersetzung des essigsauren Kali eintreten würde, wodurch nicht allein das Salz zerstört wird, sondern sich auch

brenzliche Körper bilden, welche sich in Helm und Schlange festsetzen und das Destillat später verunreinigen. Der auf die beschriebene Weise gewonnene Eisessig ist meist nicht absolut wasserfrei; um ein absolutes Hydrat zu erhalten, muss man die Säure nochmals über etwas frisch geschmolzenem essigs. Kali rectificiren und den Vorlauf, der wasserhaltig ist, getrennt auffangen. Statt dieses Mittels benutzen manche Fabrikanten ein anderes, indem sie den Eisessig in Glasflaschen von ca. 15 Lit. Inhalt füllen und dieselben an einem kühlen Orte einige Zeit stehen lassen; hierdurch wird die wasserfreie Essigsäure fest, während das wasserhaltige Product flüssig bleibt und dann durch vorsichtiges Abgiessen entfernt werden kann. Als Kriterium für die absolute Abwesenheit von Wasser im Eisessige kann allerdings die Eigenschaft desselben gelten, bei $+15^0$ zu einer eisartigen Masse zu gestehen, immerhin zeigt aber ein Eisessig, der noch merkliche Mengen Wasser enthält, dieses Verhalten auch. Die Bestimmung der Dichte mittels Aräometer ist insofern trügerisch, als bekanntlich das reine Hydrat der Essigsäure auffallender Weise ein geringeres spec. Gewicht hat als eine mehr wasserhaltige Essigsäure. So hat nach Mohr z. B. Essigsäure von 20 p. c. Wassergehalt ein spec. Gew. von 1,0735, während das reine Essigsäurehydrat nur ein solches von 1,0635 aufweist. Das beste Mittel, um mit Schnelligkeit in untrüglicher Weise einen Eisessig auf seinen Wassergehalt zu prüfen, besteht darin, dass man demselben einige Tropfen Citronenöl zusetzt; das reine Hydrat mischt sich in jedem Verhältnisse damit und bildet eine klare Lösung, die bei Zusatz von nur einem Tropfen Wasser sich sofort unter Ausscheidung des Oeles trübt. Dieses Mittel, welches bequem und schnell ausführbar ist, giebt somit ein sicheres Zeichen über die Reinheit des Eisessigs.

Zum Schlusse sei hier noch das Verfahren zur Herstellung von verdünnter reiner Essigsäure nach dem Verfahren von Mollerat erwähnt.

In solchen Ländern, wo die Steuer auf Spiritus u. alle weingeisthaltigen Flüssigkeiten eine abnorm hohe ist (es sind dies hauptsächlich England und Frankreich), wodurch die Bereitung von Essig nach dem Schnellessigverfahren sich als nicht lohnend erweist, ist es unter Umständen rentabel, Speiseessig aus Holzessig zu fabriciren, indem man denselben in reine Essigsäure überführt und diese mit Wasser verdünnt. Indessen hat die durch Destillation und Rectification auf die vorher beschriebene Weise erhaltene Essigsäure stets in verdünntem Zustande einen etwas brenzlichen Geschmack, den man zwar durch Zusatz von etwas Essigäther einigermaassen zu maskiren sucht, der jedoch beim Genusse meist noch zu erkennen ist. Dieser unangenehme Geschmack rührt jedenfalls daher, dass bei der Destillation die Essigsäure auch bei sorgfältigster Leitung der Operation, durch Ueberhitzung immer etwas verbrannt wird und die Bildung flüchtiger brenzlicher Körper stattfindet. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, haben die Gebr. Mollerat die Herstellung von reiner Essigsäure ohne Destillation in Anwendung gebracht und gelingt es mit deren Verfahren, eine Essigsäure zu erhalten, die nach dem Verdünnen mit Wasser einen rein sauern Geschmack zeigt, vollständig frei von brenzlichem Beigeschmacke. Das fragliche Verfahren beruht in Folgendem. Reinstes krystallisirtes essigsaures Natron wird in einem hölzernen Bottiche mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure von 60° gemischt und unter Umrühren sorgfältig gemengt; hierbei bildet sich Glaubersalz u. die Essigsäure wird frei. Nachdem wiederholt gut durchgerührt worden ist und man mit Sicherheit annehmen kann, dass die Zersetzung vollständig erfolgt ist, bringt man das Gemenge, welches eine dickliche Flüssigkeit bildet, auf Filter von Filztuch, wobei die frei gewordene Essigsäure abfiltrirt wird und wasserfreies Glaubersalz auf dem Filter zurückbleibt, welches letztere indessen noch ziemliche Mengen Essigsäure in sich eingeschlossen enthält. Dadurch, dass man die Filter wiederholt mit möglichst kaltem Wasser übergiesst, gelingt es, ziemlich alle Essigsäure auszuwaschen und im Filtrate zu gewinnen. Die Filtrate fängt man sorgfältig auf und vereinigt sie in einem Standgefässe. Sie bestehen im Wesentlichen aus reiner Essigsäure, die

nur wenig Glaubersalz gelöst hält, weil das wasserfreie schwefelsaure Natron in der Kälte in Essigsäure nur schwierig löslich ist. Um sie von dem Glaubersalzgehalte möglichst zu befreien, füllt man die Essigsäure vorerst in grosse thönerne Töpfe, welche man an einen möglichst kühlen Ort bringt, worin man sie mehrere Tage stehen lässt. Nach 8—10 Tagen hat sich der bei Weitem grösste Theil des Glaubersalzes krystallinisch ausgeschieden und man giesst die Essigsäure vorsichtig von den Krystallen ab; indessen enthält sie jetzt noch immer ein Quantum Glaubersalz in Lösung, welches geeignet ist, bei ihrer Verwendung als Speisemittel laxirende Wirkungen auszuüben. Um die Essigsäure vollständig von ihrem Glaubersalzgehalte zu befreien, behandelt man sie daher mit einer Lösung von reinem essigsauren Kalk. Man löst Kalkhydrat oder Marmor in verdünnter reiner Essigsäure auf und stellt sich somit eine Lösung von reinem essigsauren Kalk dar; von dieser Lösung setzt man der Essigsäure unter Umrühren portionenweise so viel zu, bis alle vorhandene Schwefelsäure des Glaubersalzes als schwefelsaurer Kalk ausgefällt worden ist, indem man Sorge trägt, ja keinen Ueberschuss an essigsaurer Kalklösung zuzufügen. Auf diese Weise gelingt es, das Glaubersalz zu entfernen, indem sich dasselbe mit dem essigsauren Kalk in unlöslichen schwefelsauren Kalk und essigsaures Natron in bekannter Weise umsetzt. Letzteres bleibt allerdings in der Essigsäure in Lösung und ist daraus nicht zu entfernen, ist aber bei deren Verwendung als Genussmittel von keinerlei schädlichem Einflusse. Nachdem sich die Essigsäure geklärt hat, zieht man sie ab, verdünnt sie mit der nöthigen Menge Wasser und bringt sie als Speiseessig in den Handel.

Nach diesem Verfahren wird neuerdings in England und Frankreich in ziemlich grossem Maassstabe aus Holzessig Speiseessig fabrikmässig bereitet, doch tritt hierbei der Nachtheil ein, dass diese Fabrication in den Sommermonaten nur schwierig oder gar nicht ausführbar ist, weil während der heissen Jahreszeit die Temperatur nicht genug herabsinkt, um eine reichliche Ausscheidung des in der Essigsäure gelösten Glaubersalzes zu erzielen. Indessen hilft man sich in manchen Fabriken damit, dass man die Thongefässe, in denen die Ausscheidung des Glaubersalzes erfolgen soll, in hölzerne Wannen stellt, durch die man einen Strom möglichst kalten fliessenden Wassers streichen lässt, und erreicht hierdurch auch während der warmen Jahreszeit die Auskrystallisirung des gelösten Glaubersalzes und somit ein brauchbares Fabrikat. (D. Ind.-Ztg. 1875. 412. 423.)

## Kleine Mittheilungen.

**Praktische Bemerkungen über das Puddeln;** von J. Wolters. Der Puddelprocess bezweckt die Entfernung des Kohlenstoffes aus dem Roheisen und die Ausscheidung derjenigen fremden Stoffe, die der Qualität des Metalles schädlich sein könnten. Kohlenstoff oxydirt sich theilweise durch den Sauerstoff der Luft, theilweise durch die vor der Operation hinzugesetzten oxydischen Eisenverbindungen. Das Silicium tritt als Kieselsäure aus und kann vollständig entfernt werden. Snelus hat bewiesen, dass festes Silicium Eisenoxyd zu reduciren vermag, und es ist nicht zweifelhaft, dass dasselbe dies ebenso bewirkt wie in flüssigem Zustande bei leichtflüssigem Eisen. Die Theorie von der Entfernung des Phosphors ist noch sehr unklar. Die Analysen zeigen, dass merkliche Mengen davon in die Schlacke gehen; jedenfalls lässt sich der Phosphor durch das Puddeln entfernen (nicht aber beim Bessemern). Die sehr unvollkommene Entfernung des Schwefels erfolgt wahrscheinlich durch Aussaigerung, da die Puddelschlacken mit Säuren den bekannten Schwefelwasserstoffgeruch entwickeln; möglich aber, dass ein Theil dieses Körpers durch die Luft oder die oxydischen Eisenverbindungen oxydirt wird. Was die Wirkung der Schlacke während des Puddelns betrifft, so hängt die Qualität des Eisens bei einer gegebenen Roheisensorte und bei gleicher Arbeit allein von der Schlacke ab. Ihre Wirkung ist eine physikalische und eine chemische. Je flüssiger die Schlacke, um so feiner sind die Eisenkörner, die das Roheisen liefert. Die Flüssigkeit wechselt mit der Ofentemperatur und vor Allem mit der Schlackenzusammensetzung. Diese kann 3 verschiedenen Typen angehören. Sie kann zum grossen Theil aus Eisenoxydulsili-

caten, basischen oder sauren, oder aus Eisenoxydsilicaten bestehen. Die basischen Eisenoxydulsilicate sind leichtschmelzig, fliessen schwer, oxydiren sich an der Luft, erstarren ziemlich schnell und haften stark am Rührhaken; im Ofen zeigen sie Weissgluth. Die Arbeiter kennen sie als fette oder zähe Schlacke. Die sauren Eisenoxydulsilicate sind auch leicht schmelzbar, fliessen dünn, erstarren langsam und haften fast gar nicht am Rührhaken; im Ofen besitzen sie röthliche Farbe. Die Hüttenleute nennen sie magere oder weiche Schlacke. Die Eisenoxydsilicate sind bei der Ofentemperatur ganz oder fast unschmelzbar. Welchen physikalischen Einfluss üben diese Schlacken bei Umwandlung des Roheisens in Schmiedeeisen? Die fetten Schlacken fliessen nicht sehr aus den Luppen, wenn diese aus dem Ofen kommen, bewahren aber genug Fluss, um die Eisenmasse beim Zängen leicht zu verlassen, die reinen und glänzenden Metallflächen kommen in Contact und schweissen vollkommen. Die Walzen liefern Stangen in einem Stück. Wegen ihrer grossen Flüssigkeit fliessen die mageren Schlacken stark aus der Eisenmasse, ehe diese zum Zängen kommt; die Luppen besitzen nicht mehr genug Geschmeidigkeit oder Fettigkeit u. brechen beim Zusammenpressen in mehrere Stücke. In diesem Falle pflegen die Arbeiter oft auf die Luppe Wasser zu giessen; dieses zerlegt sich im Contact mit rothglühendem Eisen, oxydirt die Schlacke, diese wird steifer, aber andererseits verbrennt Eisen, die Verluste wachsen und das Product wird schlechter. Die viel Eisenoxydsilicat enthaltenden Schlacken lassen in Folge ihrer geringen Flüssigkeit und der Tendenz, in sehr kurzer Zeit zu erstarren, die Luppen sich nicht leicht bilden. Die Schlacke verlässt die Eisenmasse nicht, die Metallkörner bleiben, von einer festen Schicht umhüllt zurück, und schweissen nicht zusammen. Das Strecken giebt nur Stangenenden, folglich viel Abfall. Der eigenthümliche Charakter dieser Schlacke besteht darin, die Sohle zu erhöhen, und diese kann so hoch werden, dass der Arbeiter schliesslich nicht mehr genug Schlacke zum Bearbeiten des Eisens ansammeln kann. Physikalisch die beste Schlacke ist mithin eine basische eisenoxydulhaltige. Chemisch hingegen ist diejenige die beste, welche das beste Product liefert. Die hinreichend basischen Eisenoxydul enthaltenden Schlacken geben ihren Sauerstoff mit genügender Langsamkeit ab, damit das Product rein genug wird und das Frischen nicht zu schnell erfolgt. Bei zu sauren Schlacken geht das Frischen zu langsam, da das sehr flüssige Schlackenbad u. das geschmolzene Metall gänzlich von einander geschieden sind. Ausserdem hat man keine hinreichende Quantität oxydischer Verbinduegen im Ofen, so dass die Entkohlung grossentheils durch den Sauerstoff geschehen muss, der durch den Rost eindringt. Auf diese Weise wird das Eisen ebenso wie seine Verunreinigungen während des Frischens verbrannt und beim Luppenmachen fliesst die sehr flüssige Schlacke äusserst leicht mitten durch die Metallmassen, indem sie das ungeschützte Eisen der oxydirenden Einwirkung der Luft ausgesetzt lässt; man sieht es zuweilen schmelzen wie Schnee. Man wird demnach begreifen, dass es die mageren Schlacken sind, welche den höchsten Abfall erzeugen. Sie zerstören ferner die Sohle stark, indem sie oxydirtes Eisen daraus aufnehmen; diese Zerstörung erreicht oft die Sohlplatten. Demnach ist der Puddler gezwungen, seinen Ofen erfrieren zu lassen, indem er auf die Sohle eine zuweilen sehr bedeutende Wassermenge giesst. Hierdurch entsteht grosser Wärmeverlust, welcher nur durch höheren Brennstoffaufwand wieder zu ersetzen ist. Ist oder wird die Schlacke eisenoxydhaltig, so bilden sich sehr schnell Eisenklümpchen, die zusammenschweissen, und weder Reinigung noch Kohlung derselben ist möglich. Das Eisenoxyd macht wegen seines grossen Sauerstoffgehaltes die Entkohlung zu schnell und das Metall wird nicht rein genug. Die erhaltene Probe hat grobkörnigen Bruch und die Sehne erscheint schwarz, d. h. sie ist trocken, unrein und brüchig in der Wärme wie in der Kälte. Die zähen Schlacken sind stets die Folge eines guten, genügend hitzigen Hohofenganges; ein guter Gang beim Puddelbetrieb heisst heisser Gang. Diese Schlacken greifen die Sohle wenig an, wenn das Roheisen genügend Silicium enthält, weil es bei der Oxydation mit Eisenoxydul ein Silicat bildet, in welchem das Oxydul vorherrscht. Die Zusammensetzung entspricht fast der Formel $3FeO,SiO_2$. Die mageren Schlacken fallen bei Behandlung von zu siliciumreichem, wenig Kohlenstoff enthaltendem Roheisen. Solches erzeugt am häufigsten kalter Hohofengang, hervorgerufen durch starken Zusatz von Walzabfällen. Die Behandlung quarziger Erze mit ungenügendem Kalkzuschlag liefert auch oft diese Producte; endlich geben auch nach Vf's. persönlichen Beobachtungen schwefelhaltige Erze, mit starkem Coakessatz geschmolzen, stets Roheisen, das viel Silicium und wenig Kohlenstoff enthält. Der Puddelbetrieb bei Verarbeitung dieser Producte heisst kalter Gang. Oft zeigt er sich Montags nach Wiederaufnahme der Arbeit und jedesmal, wenn man nach irgend einer Reparatur auf die Sohle ein ziemlich bedeutende Menge Sand geworfen hat. Die Eisenoxydschlacken fallen bei Roheisensorten mit ungenügendem Siliciumgehalte. Es ist leicht begreiflich, dass in diesem Falle das Eisen nicht hinreichend mit Schlacke imprägnirt ist, das Eisenoxydul nicht die gewünschte Siliciummenge findet und sich unter Einwirkung eines stetigen oxydirenden Stromes leicht in Oxyd umwandelt. Das englische Feineisen, fast frei von Silicium, ist ähnlich zusammengesetzt, wie die Roheisensorten, die zu wenig von diesem Stoffe enthalten. (B.- u. Hüttenm. Z. 34. 359.)

**Ueber Aachener Indigo**; von M. Reimann. Seit einiger Zeit wird unter dem Namen „Aachener Indigo" ein blauer Anilinfarbstoff in den Handel gebracht, welcher nach Angabe der Verkäufer etwas ganz Neues sein und das Indigo auf Wolle völlig ersetzen soll. Vf. hat das Product untersucht und theilt darüben Folgendes mit: „Das Aachener Indigo ist im Wesentlichen mit dem unter dem Namen Indulin, Indigo artificiel, Bengalin etc. bekannten blauen Anilinfarbstoffe

identisch, welcher aus salzsaurem Anilin durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali entsteht und seit langer Zeit von mehreren deutschen und belgischen Firmen fabricirt wurde. Wenn das sogenannte neue Product sich von diesem überhaupt unterscheidet, so ist es wohl nur durch die Menge des beigemischten Glaubersalzes, welches die reinen Producte der wirklich fabricirenden Firmen nicht zeigen. In Aachen giebt es keine Anilinfarben-Fabrik, wenn auch mancher dort wohnende Händler sich den Namen Fabrikant beilegt. Das uns von dort zur Untersuchung eingesandte Muster des Präparates scheint von der Firma Iblès in Brüssel herzustammen. Wir wollen nicht behaupten, dass das Aachener Indigo nicht in manchen Fällen gute Resultate ergebe; aber es können im günstigsten Falle nur diejenigen sein, welche man mit dem Indulin, Indigo artificiel, Anilingrau, Gris d'Alsace etc. auch erhält. — Was nun die Färbemethode betrifft, so besteht das Wesen der Färbung mit Indulin darin, dass man der Färbeflotte irgend ein Salz zusetzt, welches den ausserordentlich löslichen Farbstoff aus der Flotte fällt, resp. „labil" macht, d. h. in einen Zustand versetzt, in welchem er bei Gegenwart der lebendigen Wollenfaser sich leicht auf diese absetzt. Diesen Zweck erreicht man durch jedes lösliche Salz. Man kann Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz und eine ganze Reihe anderer Salze verwenden, natürlich auch phosphorsaures Ammoniak, welches in einem veröffentlichten Recepte zum Färben mit Aachener Indigo angegeben ist. Man wählt natürlich dasjenige Salz, welches am billigsten ist, also Glaubersalz; phosphorsaures Ammoniak würde man nicht wählen, da dasselbe wohl fünf Mal so theuer ist, als Glaubersalz, auch nicht überall beschafft werden kann. Ferner unterscheidet sich das Indulin von allen anderen Anilinfarbstoffen dadurch, dass es nicht in kurzer Zeit auf die Faser aufgeht, sondern ein gehöriges Sieden beansprucht, wie etwa die Farbstoffe der Hölzer. Man muss also beim Färben mit Indulin Stunden lang kochen und wird dann bei Zusatz eines Salzes gute Farben erhalten. (Reimann's Färberz.; Pol, C.-Bl. **29**. 1173.)

**Untersuchung von türkischrothgefärbter Baumwolle;** von E. Kopp. Eine Analyse der Beizen, welche auf türkischrothgefärbten Zeugen, sowohl geschönten, als nicht geschönten sich befanden, ergab in beiden Fällen das Resultat, dass ausser Thonerde auch Kalk und Kieselsäure vorhanden waren und zwar $Al_2O_3$ und CaO im Verhältniss von $Al_2O_3 + 2\,CaO$. Im geschönten Zeug hat Vf. überdies Zinnoxyd nachgewiesen, obgleich in geringer Quantität, d. h. in dem Verhältniss von $1SnO_2$ auf $5\,Al_2O^3$ und 10 CaO. Er fügt schliesslich hinzu, dass die Zeuge aus der bekannten Fabrik von S. Jenny in Hard bei Bregenz stammten. Die Untersuchung ist einerseits eine Ergänzung der Analysen Rosenstiehl's von Krapproth auf nicht geölter Baumwolle; andererseits überrascht sie durch das unverhoffte Auftreten der Kieselsäure, da die sonst in den Druckereien so beliebte Anwendung von kieselsaurem Natron zu Abzugs- und Fixationsbädern wohl in keiner Türkischrothfärberei üblich ist. Es scheint vielmehr dieser Kieselsäuregehalt des Türkischroths mehr localer und zufälliger Natur zu sein und vermuthlich auf der Verunreinigung der bei der Fabrication verwendeten Droguen durch Kieselsäure zu beruhen. (Must.-Z. **24**. 334.)

**Prüfung des Olivenöles in der Türkischrothfärberei;** von E. Kopp. Da neuerdings wieder vorgeschlagen ist, die Reinheit und Tauglichkeit des Olivenöles mittels dessen Umwandlung durch salpetrige Schwefelsäure in festes Elaïdin zu ermitteln, so erinnert Vf. an das von ihm in der Steiner'schen Fabrik in Church (Lancashire) befolgte, sehr einfache Verfahren, welches auf demselben Principe beruht. In ein Reagenz-Kelchglas werden 10 Vol. des zu untersuchenden Oeles und 1 Vol gewöhnliche Salpetersäure gegossen. Man setzt nun einige Stückchen Kupferdraht hinzu. Es entwickelt sich Stickoxyd, welches mit der Salpetersäure salpetrige Säure erzeugt. Sobald die Gasblasen etwas zahlreich durch das obenauf schwimmende Oel durchziehen, mischt man mit einem Glasstabe Säure und Oel recht innig, wartet einige (etwa 5) Minuten ab, wobei sich die beiden wieder trennen und mischt nun durch Rühren oder Schlagen zum zweiten Male. Hierauf lässt man die Mischung an einem kühlen Orte (12° bis 15°) ruhig stehen. Das Oel trennt sich wieder von der Säure, welche in Folge der Bildung von $(NO_3)_2Cu$ blaugefärbt ist; aber nach einiger Zeit beginnt es zu erstarren und zwar um so schneller, je reiner das Olivenöl war. Das Elaïdin ist nicht nur hart, sondern auch ganz weiss. Bei Mischungen mit anderen Oelen erhält man erst viel später Erstarrung, und ist das Elaïdin dann gewöhnlich weich und mehr oder weniger gelblich oder bräunlich gefärbt. (Must.-Z **24**. 334.)

**Zur Vernickelung,** von R. Kayser. Bekanntlich hat R. Böttger bereits im Jahre 1843 das schwefelsaure Nickeloxydul-Ammoniak als die für die galvanische Vernickelung geeignetste Nickelverbindung bezeichnet. Um dem Nickelüberzuge eine möglichst grosse Festigkeit und Biegsamkeit zu geben, schlug Keith später einen Zusatz von essig-, wein- oder citronensaurem Alkali vor. In diesen Angaben sind die Bedingungen der Zusammensetzung eines Nickelbades enthalten, welches eine in jeder Beziehung zufriedenstellende Vernickelung giebt, und es ist zur Herstellung eines solchen folgende Vorschrift zu empfehlen: Man löst in 10 Lit. destillirtem Wasser 500 Grm. schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak, 250 Grm. schwefelsaures Ammoniak und 50 Grm. Citronensäure. Man lässt diese Lösung eine Viertelstunde lang kochen, setzt dann so lange kleine Stücke von kohlensaurem Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit neutral geworden ist, filtrirt darauf und lässt erkalten. Dieses Bad verlangt einen ziemlich starken Strom; jedoch darf derselbe auch nicht zu stark sein, da sonst der Nickelüberzug matt und pulverig ausfällt; eine zu grosse Stärke des Stromes

erkennt man daran, dass nicht nur an der Anode, sondern auch an den die Kathode darstellenden zu vernickelnden Gegenständen eine Gasentwickelung stattfindet. Man verwendet zweckmässig Zink-Platinelemente mit Füllungen von Schwefel- und Salpetersäure und als Anode ein Platinblech. Die Restitution des Bades bewirkt man dadurch, dass man ein Säckchen von Leinwand mit kohlens Nickeloxydul oder Nickeloxydulhydrat füllt und schon während der Vernickelung in das Bad hängt; man kann so dasselbe Nickelbad ungemein lange im Gebrauche behalten. Eine Hauptsache ist die sorgfältigste Reinigung der zu vernickelnden Gegenstände, da sich nur auf völlig reinen Metallflächen ein fest haftender und glänzender Nickelüberzug bildet. Eine matte Vernickelung kann man durch ein vorheriges Aetzen des betreffenden Gegenstandes in einem verdünnten Schwefelsäurebade erzielen. Der Vf. hat nach obiger Vorschrift auf Kupfer, Messing und Eisen eine gleich tadellose Vernickelung erhalten. Die in dieser Branche sehr bedeutende Fabrik von Roseleur u. Plazanet in Paris arbeitet nach derselben und beschäftigt sich auch mit der Fabrication der zur Vernickelung nöthigen reinen Chemikalien. (Pol. C.-Bl. **29**. 1172.)

## Technische Notizen.

**Eine neue Quelle des Magnetismus**; von D. Tommasi. Ueber eine solche hat Vf in der Pariser Academie vor Kurzem berichtet. Wenn ein Dampfstrahl von 5—6 Atm. durch ein schraubenförmig um einen Eisencylinder gewundenes Kupferrohr von 2—3 Mmtr. Durchmesser strömt, so wird der Eisenstab stark magnetisch und eine einige Cmtr. von dem Dampfmagnete befindliche eiserne Nadel wird lebhaft angezogen und magnetisirt. Mit dem Absperren des Dampfstromes hört selbstverständlich die magnetisirende Eigenschaft des Rohres auf. Die von dem Vf ausgesprochene Ansicht, dass es sich hier um eine neue Magnetismusquelle handle, fand von Seiten **Maumené's** Widerspruch, welcher meint, dass die Wärme hier nur Elektricität erzeuge (einen thermoelektrischen Strom) und dass dieser den Magnetismus hervorrufe. Der Strom werde erzeugt durch den Temperaturunterschied zwischen der inneren Oberfläche der vom Dampf durchströmten kupfernen Spirale und der der Luft ausgesetzten äusseren Oberfläche. Tommasi müsse den Strom und folglich die Magnetpole umkehren, wenn er die äussere Oberfläche des Rohres erhitze und die innere abkühle. Dazu sei blos nöthig, die Spirale in eine metallene, von Dampf durchströmte Büchse einzuschliessen, durch die Spirale selbst aber einen Wasserstrom gehen zu lassen. Die Wärme mache den Magnetismus bekanntlich verschwinden, es erscheine daher unmöglich, Magnetismus mittels derselben hervorzurufen; auf die eben angegebene Weise aber lasse sich die Erscheinung leicht erklären. (C. r. **80**. 1007. 1138; Pol. J. **217**. 515.)

**Mechanisches Puddeln.** In der October-Versammlung vor. J. der Gesellschaft der Amerik. Ingenieure verlas der Secretair Perry F. Nursey eine Abhandlung, in welcher er eine geschichtliche Notiz über die Fortschritte des mechanischen Puddelns gab. Er beschrieb zuerst den gewöhnlichen Hand-Puddel-Process, welcher durch Cort 1784 erfunden wurde und hiernach zu unzähligen Versuchen Veranlassung gab, um dem Puddler bei seiner sauern Arbeit Erleichterung zu verschaffen. Er bemerkte, dass die erste drehbare Puddelmaschine von B. P. Walker u. J. Warren 1853 entworfen wurde, aber nicht zur praktischen Ausführung kam. Hiernach bemühten sich Tooth und Yates das Problem zu lösen, aber demungeachtet, dass auch William Menelaus auf den Dowlais Eisenwerken alles Mögliche that, um ihre Erfindung zu einem günstigen Resultate zu bringen, so war dies Ziel doch damals nicht zu erreichen. Die Hauptschwierigkeit lag darin, dass die Ausfütterung nicht Stand halten wollte. Nursey berichtete über Edward Williams Versuche u. constatirte, dass er fand, wie er die Unhaltbarkeit der Ausfütterung überwinden könne, wenn er Cinder und Schalen vom Zänghammer zusammenschmolz und diese Mischung, während sie noch flüssig war, in den Ofenraum des sich drehenden Puddelofens ausgoss u. ausbreitete. Dann wurde auf die Darlegung von Samuel Danks' allgemein bekannter Erfindung übergegangen. F. Nursey zeigte, dass diese zwar noch keinen industriellen Erfolg von Bedeutung habe, dass aber von denen, die Oefen nach Dank's Muster gebaut haben, die Hoffnung unterhalten wird, er werde nicht ausbleiben. Spencer's Ofen zu West-Hartlepool wurde ebenfalls in günstiger Weise erwähnt, wie es auch mit dem Ofen des W. Sellers in den Ver. Staaten geschah, obgleich keiner davon einen besonderen industriellen Erfolg gehabt hat. Der rotirende Ofen von Siemens, wie selbiger von John Allsyne auf den Butterley-Werken für das mechanische Puddeln zur Anwendung gebracht war, wurde von dem Autor so dargestellt, dass für den Augenblick noch kein ganz bestimmtes günstiges Resultat hätte erzielt werden können. Crampton's mit gepulvertem Brennmateriale betriebener Puddelofen wurde hiernach von Nursey ausführlich beschrieben, auch wurden die Resultate seines erfolgreichen Betriebes, wie sie im Königl. Arsenal zu Woolwich festgestellt waren, durch eine Reihe von Musterproben des Eisens u. Stahles der vorzüglichsten Qualität bestätigt. Vf. kam, nach einem Ueberblicke dieses Gegenstandes zu der Schlussbemerkung, dass gegenwärtig noch kein System des mechanischen Puddelns sich ganz vollkommen befriedigend hinsichtlich der Forderungen, die für den industriellen Erfolg zu machen, gezeigt habe. Für Danks bleibe noch Hoffnung, jedoch unter der Bedingung mancher mechanischer Verbesserungen. Es sei auch wahrscheinlich, dass Seller's Ofen sich noch gut zeigen werde. Indess glaube er, dass Crampton's Erfindung die besten Elemente für den befriedigenden Erfolg enthalte. (The Journ. of the Iron and Steel Ind.; B.- u. H.-Ztg. **34**. 397.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Jan 8

No. 48. **Chemisches** 1. December 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Versuche über den Einfluss des Scheerens bei Schafen auf die Ausnutzung des Futters, sowie auf den Stickstoffumsatz auf der Versuchsstation Proskau. In Gemeinschaft mit den Assistenten M. Schrodt, R. Pott u. O. Kellner, ausgeführt von H. Weiske. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**J. Tollinger,** Ueber die beim *Lösen des salpetersauren Ammoniaks in Wasser auftretenden Wärmeerscheinungen* und deren Verwerthung bei Verwendung dieses Salzes bei *Kältemischungen.* Der ursprüngliche Zweck der Arbeit war die genaue Bestimmung der beim Lösen dieses Salzes im Wasser auftretenden Wärmeabsorption, um dieselbe sodann zu einer Methode der Uebertragung von Wärmequantitäten zu verwerthen; da aber die Versuche und daran geknüpften theoretischen Betrachtungen eine allgemeinere Anwendung dieser Methode als unpraktisch erscheinen liessen, wurden die bereits gemachten Bestimmungen noch dahin ergänzt, dass alle jene Factoren ermittelt wurden, die bei Berechnung der bei Verwendung dieses Salzes zu Kältemischungen in Betracht kommenden Grössen erforderlich sind.

Der experimentelle Theil enthält daher folgende Arbeiten: 1. Bestimmung der spec. Wärme der Lösungen; 2. Bestimmuug der Lösungswärme bei verschiedenen Temperaturen; 3. Bestimmung des Einflusses der dabei verwendeten Wassermenge; 4. Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung; 5. Bestimmung der Löslichkeit des Salzes.

Die Resultate der Untersuchungen werden dargestellt durch folgende Gleichungen, in denen $s_m$ die Molecularwärme der Lösung, m die Anzahl Moleküle Wasser auf 1 Molekül Salz, t die Anfangstemperatur von Salz und Wasser, W die per Molekül Salz bei der Lösung absorbirte Wärmemenge, $\tau$ die Gefrierpunktserniedrigung in Graden C, und $\vartheta$ die Temperatur der Sättigung darstellen.

ad 1 $$s^m = \frac{736 + 354{,}8m + 18m^2}{20 + m} \qquad \text{I}$$

ad 2 u. 3 $$W^{(mt)} = \frac{25342 + 7091m}{9 + m} - t\,\frac{39{,}6m - 48}{20 + m} \qquad \text{II}$$

ad 4 $$\tau = \frac{149 + 0{,}5m}{2{,}7 + m} \qquad \text{III}$$

ad 5 $$\vartheta = \frac{335{,}5 - 88{,}5m}{4{,}44 + m}. \qquad \text{IV}$$

Diese Daten werden im zweiten Theile der Arbeit verwerthet:

1. Zur Bestimmung des mit genannter Lösung erreichbaren Temperaturminimums: ($-17{,}5^\circ$C. für $m = 5{,}82$);
2. zur Bestimmung der Temperaturerniedrigung;
3. zur Bestimmung des Abkühlungswerthes der Lösung, d. h. jener Kältemenge, die zur

Abkühlung eines anderen Körpers auf eine bestimmte Temperatur noch verfügbar bleibt, nachdem die Lösung jene Temperatur bereits erreicht hat;

4. zur Bestimmung des günstigsten Mischungsverhältnisses.

Für die praktische Verwendung sind die Ergebnisse dieser Untersuchung in zwei Tabellen zusammengestellt, von denen die eine die bei der Kältemischung aus salpetersaurem Ammoniak und Wasser, die andere die bei der Mischung aus salpetersaurem Ammoniak u. Schnee in Betracht kommenden Daten liefert. (Wien. Anz. 1875. 172.)

**L. Boltzmann,** Bemerkungen über die *Wärmeleitung der Gase.* Vf. knüpft an die von Stefan, Kundt, Warburg und Winkelmann angestellten Experimentaluntersuchungen einige theoretische Betrachtungen. Schon Stefan bemerkte, dass diese Beobachtungen anzudeuten scheinen, dass sich die intramoleculare Bewegung in geringerem Maasse, als dies Maxwell voraussetzte, an der Wärmeleitung betheiligt. Dies wird nun hier näher beleuchtet und gezeigt, dass man eine vollkommen gute Uebereinstimmung mit der Erfahrung erzielt, wenn man annimmt, dass der Beitrag, den die intramoleculare Bewegung zur gesammten Wärmeleitung liefert, nur etwa $^3/_{13}$ von dem beträgt, was er nach der Hypothese Maxwell's betragen würde. Es wird bemerkt, dass dies weit weniger ist, als die intramoleculare Bewegung in Folge der blossen Diffusion der Moleküle zur Wärmeleitung beitragen würde, falls in jeder Schichte das Verhältniss der lebendigen Kraft der progressiven und intramolecularen Bewegung dasselbe, wie in einem gleichmässig erwärmten Gase von derselben Temperatur wäre. Die bisherigen Beobachtungen scheinen also dafür zu sprechen, dass dies Letztere nicht der Fall ist. Daraus würde folgen, dass die Wärmeleitungsconstanz nicht vollkommen unabhängig von der Dicke der leitenden Schicht wäre, und es werden zum Schlusse sehr allgemeine Differentialgleichungen für die Veränderung der lebendigen Kraft der progressiven und intramolecularen Bewegung aufgestellt. (Wien. Anz. 1875. 174.)

**L. Boltzmann,** Ueber das *Wärmegleichgewicht von Gasen*, auf welche äussere Kräfte wirken. Diese Arbeit enthält den Nachweis, dass auch im Falle der Wirksamkeit äusserer Kräfte eine Function, welche mit $E$ bezeichnet wird, existirt, deren Werth in Folge der Molecularbewegung nicht zunehmen kann, welche also für den Fall des Wärmegleichgewichtes einen constanten Minimumwerth haben muss und zwar ist diese Function ganz dieselbe, welche auch, wenn keine Aussenkräfte vorhanden sind, diese Eigenschaft besitzt, nur die Nebenbedingungen sind andere. Um diesen Nachweis zu liefern, wird zuerst die allgemeine partielle Differentialgleichung für die Zustandsveränderung in Folge der Molecularbewegung entwickelt; dieselbe enthält einige Glieder, welche auch auftreten, sobald keine äusseren Kräfte wirken, und andere, welche von dem Vorhandensein der Aussenkräfte herstammen. Es wird dann bewiesen, dass die letzteren Glieder Verschwindendes in den Ausdruck liefern, den man für den Differentialquotienten der Function $E$ nach der Zeit erhält, woraus folgt, dass die Gesetze der Veränderung dieser Function mit der Zeit durch die Wirksamkeit der äusseren Kräfte keine Veränderung erfahren. Nur die Nebenbedingungen werden insofern andere, als die Gleichung der lebendigen Kraft nun auch das Ergal der Aussenkräfte enthalten muss. Mittels dieses Satzes kann dann mit Leichtigkeit die im Falle des Wärmegleichgewichtes eintretende Zustandsvertheilung bestimmt werden. (Wien. Anz. 1875. 174.)

**J. Puluj,** Ueber einen Schulapparat zur Bestimmung des *mechanischen Wärmeäquivalentes.* Ausführl. Mittheil. mit Abbildung. (Wien. Sitzungsber. **71.** 677; C.-Bl. 1875. 289. 529.)

**F. Edlund,** Experimenteller Beweis, dass der *galvanische Leitungswiderstand* von der Bewegung des Leiters abhängig ist. (Pogg. Ann. **156.** 251.)

**L. Bleekrode,** Experimentelle Untersuchung über *Elektromaschinen* mit Ebonitscheiben. (Pogg. Ann. **156.** 278.)

**W. Veltmann,** Zur Theorie der *Influenzmaschine.* (Pogg. Ann. **156.** 172.)

**A. Kundt** und **E. Warburg,** Ueber *Reibung u. Wärmeleitung verdünnter Gase.* (Pogg. Ann. **156.** 177.)

**Desains** und **Aymont,** *Studium kalter Streifen dunkler Spectren.* (Pogg. Ann. **156.** 174.)

**H. W. Vogel,** Photographische *Spectralbeobachtungen* im rothen und indischen Meer. (Pogg. Ann. **156.** 319.)

**H. Emsmann,** Zum *binocularen Sehen.* (Pogg. Ann. **156.** 307.)

**W. M. Watts,** Ueber ein neues *Mikrometer* zur Positionsbestimmung von Linien im *Spectralanalyse.* (Pogg. Ann. **156.** 313.)

**P. Glan,** Ueber die Phasenänderung des parallel zur *Einfallsebene polarisirten Lichtes* durch Reflexion. (Pogg. Ann. **156.** 235.)

## 3. Anorganische Chemie.

**F. Muck,** Zur Aufklärung: Ueber die Bildung von *Schwefelsäureanhydrid* aus $SO_2$ + O. Vf. weist darauf hin, dass diese Bildung bereits von Wöhler im J. 1852 (Ann. Chem.

Pharm. 82. 146) beobachtet u. auf dessen Veranlassung von Mahla genauer studirt worden ist (C.-Bl. 1852. 392). Er selbst habe bei seiner Untersuchung über Sauer's Schwefelbestimmungsmethode (C.-Bl. 1875. 326) den Gegenstand ebenfalls berührt. (Ber. Chem. Ges. 8. 1283.)

**Cl. Winkler**, Versuche über die *Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid* durch Contactwirkung behufs Darstellung von rauchender Schwefelsäure. Die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure ist immer auf ihrem ursprünglichen Standpunkte stehen geblieben und wird jetzt noch fast genau so gehandhabt wie vor 100 Jahren. Hiervon mag die Ursache weniger in dem beschränkten Verbrauche der Säure, als vielmehr in dem fast vollständigen Mangel an Concurrenz liegen, welcher die Vitriolerzeugung zu dem Monopol der böhmischen Werke gemacht hat. Noch heute dient wie immer der in Böhmen reichlich auftretende, leicht verwitternde Vitriolschiefer als ausschliessliches Material zur Vitriolsteindarstellung. Es erscheint dem Vf. nicht ohne Bedeutung, wenn es gelänge, dieses so ausserordentlich kräftige chemische Reagens auf anderem Wege fabrikmässig darzustellen. Seine Untersuchungen haben den Zweck, die Möglichkeit hiervon zu beweisen. Zunächst hebt er hervor, dass man durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Caput mortuum sehr leicht einen künstlichen Vitriolstein herstellen könne, der, in gleicher Weise behandelt wie der natürliche, Vitriol giebt. Auch durch Anwendung von Kammersäure unter Mitwirkung von Wärme würde sich ein solcher Vitriolstein herstellen lassen. Schon hierdurch wäre es möglich, die Oleumfabrication überall da zu betreiben, wo engl. Schwefelsäure billig zu haben ist. Allein die Destillation selbst ist nicht für den Massenbetrieb geeignet, und da sich diese schwerlich ändern lassen wird, so dürfte wohl diese Darstellungsmethode keine allgemeine Verbreitung finden.

Eine Verallgemeinerung der Oleumfabrication, ein wirklicher und unbeschränkter Aufschwung derselben ist nur dann möglich, wenn es gelingt, ihr eine ganz neue Basis zu geben und das Schwefelsäureanhydrid nicht durch Erhitzen gewisser wasserfreier Sulphate, sondern direct aus schwefliger Säure und Sauerstoff darzustellen. Die Bildung von Schwefelsäureanhydrid gelingt bekanntlich durch Einwirkung von schwefliger Säure und Sauerstoff bei mässiger Glühhitze und Gegenwart sogen. Contactsubstanz. Auch sind in dieser Weise bereits früher durch Plattner auf Muldnerhütten Versuche zur praktischen Ausnutzung dieser Thatsache begonnen und später von Reich fortgesetzt worden. Als Contactsubstanz wurde glühender Quarz benutzt, dessen Wirksamkeit unter Umständen zwar eine ziemlich vollkommene, im Allgemeinen aber viel zu langsame war, als dass man mit den erzielten Erfolgen hätte zufrieden sein können. Weit sicherer wirkt das fein zertheilte Platin in Form von Platinschwamm oder Platinschwarz. Die Versuche des Vf's. sind unter Anwendung von platinirtem Asbest mit gutem Erfolge ausgeführt worden. Der Asbest war von weicher wolliger Beschaffenheit. Er wurde mit einer conc. Lösung von Platinchlorid durchfeuchtet, in Salmiaklösung getaucht und nach dem Trocknen geglüht. Sein Platingehalt betrug dann 8,5 p. c. Die im Kleinen ausgeführten Versuche ergaben, dass die Anhydridbildung gut von Statten geht, dass es hierbei aber wesentlich auf die relativen Mengen von schwefliger Säure und Sauerstoff, sowie auf das Vorhandensein oder nicht Vorhandensein indifferenter Gase ankommt. Während ein Gemenge von reiner schwefliger Säure u. reinem Sauerstoffe 73 p. c. (von der Menge angewandter $SO_2$) lieferte, gab ein anderes von reiner schwefliger Säure und Luft 47,4 und 11,5 p. c. $SO_3$. Das günstigste Mischungsverhältniss ist daher jedenfalls dasjenige, bei welchem $SO_2$ u. O ohne Gegenwart fremder Gase genau in stöchiometrischen Mengen vorhanden sind. Ein solches erreicht man nun in einfachster Weise durch Zersetzung englischer Schwefelsäure, indem man dieselbe dampfförmig durch ein mit Porcellan- oder Quarzstücken gefülltes glühendes Rohr leitet. Die Gase werden dann getrocknet und in concentrirte engl. Schwefelsäure geleitet, wodurch man rauchende Schwefelsäure erhält.

Quantitative Versuche, zu dem Zwecke ausgeführt, um zu erfahren, wie hoch man die Ausbeute unter Anwendung der günstigsten Verhältnisse bringen kann, haben ergeben, dass zwar immer ein Theil der Schwefelsäure in dem glühenden Rohre der Zersetzung entgeht und auch die Wiedervereinigung des getrockneten Gasgemenges von schwefliger Säure und Sauerstoff auf dem Wege der Contactwirkung nicht vollständig erfolgt, allein immerhin gelang es, von dem Anhydridgehalte der überhaupt angewendeten Schwefelsäure bis 73,7 p. c. in rauchende Schwefelsäure umzuwandeln. Hiernach erscheint ein Weiterbau auf der gegebenen Grundlage jedenfalls lohnend; denn diejenigen Mengen der Schwefelsäure, welche sich der Reaction entziehen, werden dann nicht verloren sein, wenn man die Fabrication der rauchenden Schwefelsäure mit der der englischen gemeinsam betreibt; es ist in diesem Falle die Möglichkeit gegeben, ebensowohl die gasförmigen wie die flüssigen Abfallproducte in den grossen Turnus zurückzuführen und dadurch ohne wesentlichen Kostenaufwand immer wieder nutzbar zu machen. Das Vorhandensein eines Kammersystemes sammt den zugehörigen Reinigungs- und Abdampfvorrichtungen vorausgesetzt, würde sich die Fabrication von rauchender Schwefelsäure im grossen Maassstabe ohne Schwierigkeit betreiben lassen und zwar ungefähr wie folgt:

1. *Zersetzung der englischen Schwefelsäure.* Diese könnte in grossen, den Gasretorten ähnlichen Apparaten, welche mit Quarz, Chamottesteinen, Tiegelscherben u. dergl. angefüllt sind und in heller Rothgluth erhalten werden, von Statten gehen. In geeigneter Weise lässt man in diese Retorten einen continuirlichen Strahl von 66 grädiger Schwefelsäure einfliessen.

2. *Condensation des Wasserdampfes.* Der hierzu nöthige Apparat kann zweckmässig aus Bleiröhren construirt werden, welche, wie die Condensatoren der Gasfabrication, durch Luftzug oder Wasser kühl gehalten werden; die aus ihnen abfliessende verdünnte Säure fliesst am besten in die Bleikammer zurück.

3. *Trocknung des Gasgemisches* in Apparaten, welche ähnlich wie der Scrubber der Gasanstalten oder wie ein Gay-Lussac-Thurm construirt sind und in denen ein stetiger Regen von 60-präd. Schwefelsäure niederrieselt.

4. *Umwandlung des Gasgemisches in Schwefelsäureanhydrid.* Hierzu dient ein mit platinirtem Asbest gefülltes Rohr, welches man durch die Wärme der aus dem Schwefelsäurezersetzungsofen abziehenden Schürgase erhitzt. Das entstandene Schwefelsäureanhydrid führt man durch weite glasirte Thonröhren entweder in eine Bleikammer, in der man es als solches verdichtet, oder in Schwefelsäure, um es sogleich zu lösen und diese rauchend zu machen. Soll Letzteres geschehen, so lässt man die Dämpfe des Anhydrids in einen kleineren mit gezahnten Bleidächern ausgesetzten Thurm treten, durch den ein steter Regen von 60-präd. Schwefelsäure rieselt; man bemisst den Säurezufluss derartig, dass diese den Thurm in rauchendem Zustande verlässt und von diesem weg gleich auf Ballons gefüllt werden kann. In dieser Weise lässt sich ein continuirlicher Process einrichten, welcher sich der Fabrication der englischen Schwefelsäure eng anschliesst, einer geringen Ueberwachung bedarf und keine Abfallproducte liefert, die nicht sogleich wieder verwerthet werden könnten. Auch hat man es in der Hand, eine mehr oder minder stark rauchende Säure darzustellen, ja, es ist möglich, das reine Schwefelsäureanhydrid in beliebigen Quantitäten u. voraussichtlich zu mässigen Preisen in den Handel zu bringen. Mit diesem mächtig wirkenden Agens könnte möglicherweise der chemischen Industrie ein Geschenk von höchstem Werthe gemacht werden u. das wäre ein Grund mehr, um den im Vorstehenden ausgesprochenen Vorschlägen Berücksichtigung zu schenken. (Pol. J. **218.** 128.)

**L. Pfaundler** u. **E. Schnegg,** Ueber die *Erstarrungstemperaturen der Schwefelsäurehydrate* und die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Krystallmassen nebst Erörterung der erhaltenen Resultate. Ausführlicher Bericht. (Wien. Sitzungsbericht **71.** 351; C.-Bl. 1875. 257.)

**V. Merz,** Ueber das *Titan.* (Ber. Chem. Ges. **8.** 1294.)

## 4. Organische Chemie.

**A. Pinner,** Notiz über den *Kohlenwasserstoff* $C_3H_8$ (vgl. C.-Bl. 1875. 562). Vf. theilt nähere Versuche mit, welche er angestellt hat, um die wahre Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes, bei dessen Analyse man immer zu hohe Zahlen für Wasserstoff erhalten hat, festzustellen. Dieselben haben noch zu keinem bestimmten Resultate geführt, vielmehr mehrere Widersprüche aufgedeckt, die er zu lösen die Absicht hat. (Ber. Chem. Ges. **8.** 1282.)

**A. Martinoff,** Vorläufige Mittheilung. Von der Annahme ausgehend, dass die Formel für das *Dichlorpropylen*, welche Friedel und Silva annehmen, $CH_3.CCl = CH\,Cl$, richtig ist, hat Vf. den Versuch unternommen, durch theilweise Wegnahme von Chlor zu einer Verbindung von der Formel

$$CH_2.X—CH = CH—CH = CH—CH_2.X$$

zu gelangen. Er hat zu diesem Zwecke zunächst Dichlorpropylen in grösserer Menge dargestellt und dieses dann in den *Monochlorallylessigäther*, $CH_3.COC_3H_5O—CH = CH.Cl$, verwandelt. Natrium wirkt auf diesen Essigäther ein und Vf. hofft so zu der gesuchten Verbindung zu gelangen. (Ber. Chem. Ges. **8.** 1318.)

**O. Wallach,** Ueber die Einwirkung von *Kaliumcyanat auf Chloralhydrat.* Werden concentrirte wässerige Lösungen von Kaliumcyanat und Chlorhydrat im Verhältnisse der Moleculargewichte beider Substanzen gemengt, so tritt alsbald unter heftiger Kohlensäureentwicklung eine Reaction ein und in der Flüssigkeit scheiden sich kleine, weisse Krystallflitter aus. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $C_4H_3Cl_3N_2O_3$. Durch diese Zusammensetzung ist die Substanz verschieden von derjenigen welche Cech (C.-Bl. 1875. 705) durch gleichzeitige Einwirkung von Kaliumcyanat und Kaliumcyanid auf Chloral oder von Kaliumcyanat auf Chloralcyanhydrat erhielt und für welche er die Formel $C_4H_3Cl_3N_2O_2$ feststellte. Der Unterschied wird durch 1 Mol. HCl bedingt. Die Substanz ist nicht die einzige, welche bei der in Rede stehenden Reaction auftritt. Unter anderen Umständen bilden sich auch andere Producte, die Vf. nicht näher untersucht hat. — Ferner bemerkt Vf., dass auch zwischen Chloralhydrat und Rhodankalium eine sehr heftige Wechselwirkung stattfindet, welche er zu studiren gedenkt, und sehr bemerkenswerth ist endlich das Verhalten

von gelbem Blutlaugensalze gegenüber jenem reactionsfähigen Aldehyd. Kocht man nämlich eine wässrige Lösung von Kaliumferrocyanid und Chloralhydrat nur kurze Zeit, so entweicht Blausäure und es scheidet sich ein reichlicher grünblauer Niederschlag aus. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1327.)

**A. Pinner**, Ueber einige bei der Darstellung von *Crotonchloral* erhaltene Nebenproducte. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1321.)

**C. Bischoff**, Ueber *Chlorderivate des Acetons*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1329.)

**F. Kraft** u. **V. Merz**, Ueber *Reactionsverhältnisse einiger Kohlenwasserstoffe* bei durchgreifender Chlorirung. Versuche, welche angestellt wurden, um die Einwirkung des Chlors auf Kohlenwasserstoffe bis zur Erschöpfung einer näheren Prüfung zu unterwerfen, haben, wie die Vff. bereits in einer kurzen Notiz (C.-Bl. 1875. 676) angegeben haben, gezeigt, dass die Kohlenwasserstoffe der fetten und aromatischen Reihe durch das genannte Reagens bei höherer Temperatur Spaltung erleiden. Es wurde daselbst erwähnt, dass das *Propan* unter den genannten Bedingungen Perchloräthan und Perchlormethan giebt. Leitet man einen getrockneten Chlorstrom durch Propylchlorür vom Siedepunkt 46,5°, welches mit Jod versetzt ist, so scheidet sich sofort Dreifachchlorjod aus, auf den Kohlenwasserstoff scheint auch bei anhaltendem Durchleiten des Chlors keine tiefergehende Einwirkung Statt zu finden. Um daher vom Propylchlorür zu höher gechlorten Derivaten des Propans zu gelangen, muss man dasselbe in Einschmelzröhren mit Chlorjod zunächst auf etwa 100° und dann allmälig auf höhere Temperaturen bis etwa 200° erhitzen. Nach einer jedesmaligen mehrstündigen Einwirkung des Chlorjods wird die gebildete Chlorwasserstoffsäure ausgelassen, die Spitze des Rohres abgesprengt und durch Einleiten eines raschen Chlorstromes das zurückgebliebene Jod wieder mit Chlor gesättigt. Durch zeitweiliges Schütteln des Einschmelzrohres muss man hierbei den öligen Inhalt mit dem sich bildenden Dreifachchlorjod vermengen, da dieses sonst die übrige Flüssigkeit mit einer Krystallkruste überziehen und so den weiteren Zutritt des Chlors verhindern würde. Mittels dieses Verfahrens findet eine durchgreifende Chlorirung der angewandten Substanz Statt; ein oft wiederholtes Erhitzen ist jedoch hierzu nothwendig, sobald man nur etwas beträchtliche Mengen von Propylchlorür verarbeitet, weil man wegen des starken Druckes nicht allzugrosse Quantitäten Chlorjod einschliessen darf. Man gelangt so gegen 200° zu einem Zeitpunkte, wo keine Chlorwasserstoffsäure mehr gebildet, und das Chlorjod, wenn man nicht ausserordentlich lange erhitzt, nicht mehr verbraucht wird. Sämmtlicher Wasserstoff des Propans ist dann durch Chlor vertreten: denn steigert man jetzt, ohne etwas am Röhreninhalte zu ändern, die Temperatur während einiger Stunden auf 250°, so öffnet sich das Rohr trotzdem ohne Druck. Das überschüssige Chlorjod hat jedoch weiter eingewirkt und während bisher das Product nach dem Erhitzen immer aus einem schweren, jodhaltigen Oele bestand, dessen Volumen fortwährend zunahm, haben sich nun farblose, glänzende Krystalle in Tafeln von bis zu Centimeterlänge ausgeschieden, bisweilen untermengt mit überschüssigem Dreifachchlorjod, und daneben befindet sich ein leichtbewegliches, dunkles Oel, welches man von dem übrigen Röhreninhalte leicht durch Abgiessen trennen kann. Durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge, welche das noch vorhandene Jod und Chlor mit Leichtigkeit löst, lassen sich die Reactionsproducte völlig farblos erhalten. Der krystallisirte Körper ist *Perchloräthan* $C_2Cl_6$ und das leicht bewegliche, sehr flüchtige, chloroformartig riechende Oel (75—79° Sdp.) *Perchlormethan* $CCl_4$. Die Umbildung und Spaltung des Propans erfolgt also nach den Gleichungen:

$$C_3H_8 + 8Cl_2 = C_2Cl_6 + 8HCl$$
$$C_2Cl_6 + Cl_2 = C_2Cl_6 + CCl_4.$$

*Isobutan* zerfällt in ähnlicher Weise. Aus Isobutylalkohol lässt sich Isobutyljodür in reinem Zustande und beliebig grossen Mengen leicht nach dem Verfahren von Buttlerow gewinnen. Wenn man über dasselbe getrocknetes Chlorgas streichen lässt, so tritt eine energische und andauernde Reaction ein. Unter Ersetzung des Jods im Jodür scheidet sich zunächst Dreifachchlorjod aus und hierauf findet unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Entweichen von Salzsäuregas durchgreifende Ersetzung des Wasserstoffes im Isobutan durch Chlor Statt. Schliesslich kann man der Reaction durch Erwärmen im Oelbade, zuletzt bis auf 130° nachhelfen. Das so erhaltene schwere Oel füllt man ohne Weiteres mitsammt dem Chlorjod in Einschmelzröhren und verfährt um die Perchlorirung des Isobutans zu Ende zu führen in der schon beim Propylchlorür beschriebenen Weise. Erhitzt man das gechlorte Isobutan, wenn bei 180—190° kein Salzsäuregas mehr entweicht, mit Chlorjod noch einige Stunden auf 200—210° und hierauf zur grösseren Sicherheit noch kurze Zeit auf etwa 240°, so erhält die Röhre, welche sich schliesslich ohne Druck öffnet, ein schweres Oel, das sich mit Natronlauge reinigen lässt. Destillirt man dasselbe mit in die Flüssigkeit eingetauchtem Thermometer, so geht zunächst bei 75° *Perchlormethan* über, welches durch weiteres Rectificiren leicht gereinigt werden kann. Wird mit der Destillation fortgefahren, so erhält man bei etwa 180° eine minimale Menge von Perchloräthan (Schmelzp. 182,5°), woraus hervorgeht, dass ein kleiner Theil der perchlorirten Substanz schon in der letzten Spaltungs-

phase angelangt ist. Hierauf steigt das Thermometer sofort auf 267° (Brstd. 823 Mmtr., Therm. in Dpf. 130°) und das gebildete Perchlorproduct destillirt vollständig innerhalb eines Grades über. Wenn dieses Destillat — ein Oel, aus welchem sich meistens Krystalle ausscheiden — von Neuem der Destillation unterworfen wird, so gehen die ersten Antheile bereits unter 80° über, das Thermometer steigt nur allmälig und steht wieder auf 267°, nachdem etwa schon ein Drittheil der Substanz überdestillirt ist. Der ganze Rest hat dann wieder wie vorher einen constanten Siedepunkt und zeigt beim nochmals wiederholten Destilliren genau dieselben Erscheinungen. Offenbar lag hier ein Körper vor, welcher sich bei der Destillation partiell zerzetzt und zwar unter Bildung niedriger siedender Producte. Wird deshalb die Destillation sofort unterbrochen, nachdem das Thermometer auf 267° gestiegen ist, so erstarrt nun der Rückstand nach wenigen Augenblicken zu einer glasigen, von Rissen durchsetzten Masse. Die Analyse des so erhaltenen Productes ergab auf die Zusammensetzung des *Perchlorpropans* scharf stimmende Zahlen. Der Uebergang des Isobutans (Isobutyljodürs) in Perchlorpropan u. Perchlormethan erfolgt nach der Gleichung:

$$C_4H_{10} + 11Cl_2 = C_3Cl_8 + CCl_4 + 10HCl.$$

Das Perchlorpropan zerfällt, wenn es in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 300° erhitzt wird, in Perchlormethan und Perchloräthylen. Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe geben bei Einwirkung von Chlorjod neben dem immer entstehenden Perchlorbenzol Perchlorkohlenstoffe der Benzolreihe. *Cumol* zerfällt nach der Gleichung

$$C_9H_{12} + 15Cl_2 = C_6Cl_6 + 3CCl_4 + 12HCl$$

in Perchlorbenzol und Perchlormethan. *Cymol* aus Campher vom Sdp. 175° verhält sich ganz wie das Cumol. Dass bei schliesslichem Erwärmen im Oelbade resultirende Product besteht in glänzenden Krystallnadeln, deren Perchlorirung im zugeschmolzenen Rohre bald zu Ende geführt wird. Treibt man hierbei die Temperatur bis auf 250°, so sind die einzigen Endproducte Perchlorbenzol, Perchlormethan und Perchloräthan, das letztere u. die Hälfte des zweiten offenbar gebildet durch vollständige Spaltung der im Cymol enthaltenen Propylgruppe, die bei etwa 200° wahrscheinlich Perchlorpropan als solches abspaltet. Beiläufig wird noch erwähnt, dass Diphenyläthan Anthracen und Phenanthren wenigstens bei 300° durch Dreifachchlorjod noch keine wesentliche Spaltung erleiden. (Ber. Chem. Ges. 8. 1296.)

**A. Rilliet** und **E. Ador**, Die *Constitution des Benzols*. (Ber. Chem. Ges. 8. 1286.)

**O. Jacobsen**, *Synthese des Cumols*. Vf. bewerkstelligte dieselbe durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol und Isopropyljodid, wodurch die Ansicht, welche das Cumol als Isopropylbenzol auffasst, eine Stütze findet. (Ber. Chem. Ges. 8. 1260.)

**A. Michaelis** und **Fr. Graeff**, Ueber *Diphenylphosphinsäure*. Ueber diese Säure (vgl. C.-Bl. 1875. 659) wird jetzt ausführlicher berichtet. Vermischt man eine klare Lösung von Quecksilberdiphenyl in Benzol mit Phosphenylchlorid (vgl. C.-Bl. 1875. 598), so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen Quecksilbermonophenylchlorid in schönen Krystallen aus. Schneller geht die Umsetzung beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre vor sich. Die Vf. wandten zunächst beide Substanzen in Verhältnissen an, welche der Gleichung

$$PC_6H_5Cl_2 + 2Hg(C_6H_5)_2 = P(C_6H_5)_3 + 2HgC_6H_5Cl$$

entsprachen und erhitzten einige Stunden auf 160°. Es wurde dann das Benzol abdestillirt der Rückstand mit Alkohol, in welchem unverändertes Quecksilberdiphenyl und gebildetes Quecksilbermonophenylchlorid sehr schwer löslich sind, extrahirt, filtrirt und abdestillirt. Es hinterblieb ein schwarzes, zähes Oel, welches keine Spur von Krystallisation zeigte und sich beim Destilliren zersetzte. Dasselbe löste sich in Salzsäure und in Salpetersäure beim Kochen auf und beim Erkalten der Lösung schied sich ein schneeweisser Körper in feinen Krystallen aus. Besonders bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure wurden sehr schöne Krystalle, haarfeine, oft centimeterlange Nadeln erhalten. Die Vff. hielten diese Verbindung zuerst für ein Salz des Triphenylphosphins, sie war es aber nicht, da sie keine Spur der angewandten Säure enthielt. Sie war auch in Ammoniak und zwar sehr leicht löslich und wurde durch verdünnte Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $P(C_6H_5)_2O_2H$, also eine Verbindung von der Zusammensetzung der *Diphenylphosphinsäure*. Es war also bei der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid nur ein Atom Chlor und nicht trotz des angewandten Ueberschusses von Quecksilberdiphenyl beide Atome Chlor durch Phenyl ersetzt. Aus dem entstandenen Chlorid $P(C_6H_5)_2Cl$ war dann die Säure $P(C_6H_5)_2OH$ gebildet und diese durch die Wirkung der Salpetersäure in die entsprechende Phosphinsäure $P(C_6H_5)_2O.OH$ übergeführt. Die Diphenylphosphinsäure bildet haarfeine, schneeweisse, sehr lange Nadeln und ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol leichter, in heissem Alkohol sehr leicht löslich. Auch in heissen verdünnten Säuren ist sie, wenn auch nur sehr schwer, löslich. Sie schmilzt bei 174°. In Ammoniak löst sie sich leicht und wird durch verdünnte Säuren aus dieser Lösung gefällt. Die neutrale ammoniakalische Lösung giebt mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat einen weissen, voluminösen Niederschlag von diphenylphosphinsaurem Silber $P(C_6H_5)_2O.OAg$. Dasselbe ist in reinem Wasser löslich und krystallisirt daraus in seideglänzenden, weissen Nadeln. Durch den Eintritt des Phenyls an die Stelle von Hydroxyl in die Phosphorsäure

erhält die entstehende Verbindung also immer mehr den Charakter einer aromatischen Säure. Die Phenylphosphinsäure $P(C_6H_5)O(OH)_2$ ist schon ganz von der Phosphorsäure in ihrem Aussehen und Krystallisationsvermögen verschieden. Sie löst sich aber noch leicht in Wasser und ihr Silbersalz ist darin unlöslich. Die Diphenylphosphinsäure $P(C_6H_5)_2O.OH$ ist dagegen, wie schon angegeben, in Wasser unlöslich und ihr Silbersalz löslich. Ihr Charakter ist also ganz von der Phosphorsäure verschieden und mehr dem der aromatischen Säuren näher gerückt. — Aus der Bildung dieser Diphenylphosphinsäure geht hervor, dass durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid Diphenylphosphorchlorür $P(C_6H_5)_2Cl$ entsteht, eine Verbindung, deren Reindarstellung eine neue Reihe von Verbindungen, welche den aus dem Phosphenylchlorid dargestellten entspricht, vorhersehen lässt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1304.)

**A. Michaelis** und **F. Kammerer**, Ueber *Phosphenyltetrachlorid* und die *Phenoläther der Phosphenylsäure*. Die in dieser Mittheilung beschriebenen Verbindungen, deren bereits früher in einer kurzen Notiz (C.-Bl. 1875. 660) gedacht wurde, bilden zusammen mit der früher dargestellten Phenolphosphorsäure $PO.OC_6N_5(OH)_2$ eine natürliche Reihe, welche sich aus der Phosphorsäure durch Vertretung der Hydroxylgruppe oder der Wasserstoffatome ableitet und deren auf einander folgende Glieder sich durch die Differenz von einem Sauerstoffatom unterscheiden:

| | | |
|---|---|---|
| | $OC_6H_5$ | $C_6H_5$ |
| | $POOH$ | $POOH$ |
| | $OH$ | $OH$ |
| | Phenolphosphorsäure | Phosphenylsäure |
| $OH$ | $OC_6H_5$ | $C_6H_5$ |
| $POOH$ | $POC_6H_5$ | $POC_6H_5$ |
| $OH$ | $OH$ | $HO$ |
| Phosphorsäure | Phenolphosphenylsäure | Diphenylphosphinsäure |
| | $OC_6H_5$ | $C_6H_5$ |
| | $POOC_6H_5$ | $POC_6H_5$ |
| | $C_6H_5$ | $OC_6H_5$ |
| | Phosphenylsäurephenyläther | Diphenylphosphinsäurephenyläther (noch nicht dargestellt). |

(Ber. Chem. Ges. **8**. 1306.)

**A. Michaelis** u. **E. Benzinger**, Ueber einige *Derivate der Phosphenylsäure:* Phosphenylsäureäthyläther, $C_6H_5PO(OC_2H_5)_2$, Phosphenylsäuremethyläther, $C_6H_5PO(OCH_3)_2$, Nitrophosphenylsäure $C_6H_4NO_2.PO(OH)_2$, sowie deren Barium-, Calcium-, Silber- und Bleisalz. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1310.)

**P. Vieth**, Zur Kenntniss der β-*Naphtoësäure*. Von den beiden isomeren Monocarboxylderivaten des Naphtalins, welche als α- u. β-Naphtoësäure bezeichnet werden, ist bisher nur die α-Säure in ihren Abkömmlingen und zwar von A. W. Hofmann näher untersucht, während sich von der β-Säure nur Mittheilungen über die Säure selbst und einige Salze derselben von Merz und Mühlhauser finden. Vf. hat es unternommen, durch Darstellung verschiedener Derivate die β-Naphtoësäure näher zu charakterisiren. Er beschreibt die Darstellung und Eigenschaften derselben, sowie deren Salze mit Kalium, Natrium, Silber, Magnesium, Calcium, Barium u. ferner das β-Naphtoylchlorid, den β-Naphtoësäure-Methyl- und Aethyläther, das β-Naphtamid, den β-Naphtoylharnstoff, das β-Naphtoylanilid, β-Naphtoyltoluidid und endlich das β-Naphtoylnaphtylamid. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1278.)

**E. Mulder**, Ueber *Uroxansäure* und *Allantoxansäure*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1291.)

**E. Mulder**, Beitrag zur näheren Kenntniss von *Derivaten des Harnstoffs und Guanidins*: Hydantoin, Schwefelhydantoin, Dibromschwefelhydantoin, Glykoluril, Schwefelglykoluril; Malonsäure als Ausgangspunkt zur Bildung einer geschlossenen Kette; Glycerinsäure als Ausgangspunkt zur Bildung einer geschlossenen Kette. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1261.)

**E. Schmidt**, Ueber das *Aloin der Barbados-Aloë*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1275.)

**E. Schmidt**, Ueber Einwirkung von *Schwefelwasserstoff auf Alkaloide*. A. W. Hofmann hat vor längerer Zeit (C.-Bl. 1868. 845) durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Strychnin in alkoholischer Lösung eine eigenthümliche Verbindung dieses Alkaloids mit Wasserstoffsupersulphid dargestellt. Später hat sich Wichelhaus, wie Vf. aus Privatmittheilung erfahren, überzeugt, dass ausser dem Strychnin auch das Brucin schwefelhaltige Verbindungen und zwar durch directe Einwirkung von Schwefelsäure auf eine alkoholische Lösung jener Körper liefere. Bei einer Wiederaufnahme der Wichelhaus'schen Versuche von Seiten des Vf's. hat sich herausgestellt, dass nicht nur Strychnin und Brucin unter jenen Bedingungen schwefelhaltige Verbindungen liefern, sondern dass von den bekannten Pflanzenbasen nur sehr wenige, wie z. B. die der Harnsäuregruppe angehörenden schwachen Basen, das Coffeïn und Theobromin, gegen Schwefelwasserstoff sich indifferent verhalten. Genauer untersucht hat er bis jetzt nur die Strychnin- und Brucinverbindungen, deren Darstellung und Eigenschaften er beschreibt. (Ber. Chem Ges. **8**. 1267).

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**K. Zulkowski** und **E. König**, Ueber den Charakter einiger *ungeformten Fermente*. Ausführl. Ber. (Wien. Sitzungsber. **71**. 453; C.-Bl. 1875. 276.)

**K. Edler**, Untersuchungen über die *Ausscheidung von Wasserdampf bei den Pflanzen*. Vf. hat zuerst Voruntersuchungen ausgeführt, welche Aufklärung verschaffen sollten über das diesbezügliche Verhalten der einzelnen oberirdischen Pflanzentheile für sich.

I. Er suchte festzustellen, wie sich jene Membranen in ihrer Permeabilität für Wasserdampf verhalten, welche die Aussenfläche der Pflanzentheile bilden. Die nach zwei verschiedenen Methoden angestellten Versuche führten zu folgenden Schlussfolgerungen: — 1. Korklamellen sind für Wasserdampf absolut impermeabel. — 2. Cuticularisirte, mit Wachs u. Fetteinlagerungen versehene Membranen sind für Wasserdampf nicht permeabel. Sie werden es durch chemische Veränderung, und zwar früher, wenn die Celluloseseite der Membran, als wenn die Cuticularseite mit dem Wasser in Berührung ist. — 3. Lenticellen ermöglichen den Austritt von Wasserdampf aus Geweben, welche durch impermeable, cuticula risirte oder Korkmembranen geschützt sind.

II. Hierauf stellte er Versuche an über die Verdunstung durch blattlose Zweige, und glaubte dabei richtiger zu gehen, wenn er den durch Verdunstung erfolgten Gewichtsverlust der Zweige behufs Vergleichung auf gleiche Oberflächen berechnete, und nicht auf gleiches Gewicht. Diese Untersuchungen ergaben, dass: — 1. Bei blattlosen Zweigen die Verdunstung durch die Spaltöffnungen, Lenticellen und Rindenrisse vor sich geht. — 2. Die Verdunstung bei gleicher Fläche am bedeutendsten bei einjährigen, krautartigen Zweigen ist. Bei verholzten Zweigen, welche ihre Epidermis noch vollständig besitzen, oder deren Korkgewebe durch das Dickenwachsthum noch nicht zerrissen wurde, ist die Verdunstung bei gleicher Fläche geringer, als bei solchen mit rissiger Rinde. Von dem Zeitpunkte an, wo durch das Dickenwachsthum Risse im Periderm entstanden sind, ist die Verdunstung pr. gleicher Fläche um so geringer, je älter der Zweig, resp. je grösser sein Durchmesser ist. — 3. Blattnarben üben keinen merklichen Einfluss auf die Verdunstung der Zweige; dagegen wird sie durch Knospen und mechanische Verletzungen der Rinde bedeutend gesteigert.

III. Die letzte Voruntersuchung betraf das Verhalten wasserreicher Pflanzentheile zur Verdunstung. Es wurden hierzu abgeschnittene Blätter und fleischige Früchte oder Stammtheile verwendet und hauptsächlich die Epidermisbildungen berücksichtigt. Diese Untersuchung führte zu folgenden Schlüssen: — 1. Kartoffeln vermindern ihren Wassergehalt während des Winters in geringem Maasse durch die Lenticellen. Im Frühjahr wird die Verdunstung durch die Entwickelung der Keime gesteigert. Geschälte Kartoffeln werden um so schneller lufttrocken und hart, je vollständiger die Korkschicht oder diese mit dem angrenzenden Gewebe entfernt wurde. Bleibt ein Theil der Korkgewebeschicht erhalten, so verdunsten sie schon nach kurzer Zeit in viel geringerem Maasse u. behalten eine elastische Aussenschicht. — 2. Der Wasserverlust der Aepfel steht in geradem Verhältnisse zur Menge ihrer Lenticellen, und wird durch die Oeffnung bei den Rudimenten der Blüthe und durch den Stilansatz nicht merklich gesteigert. — 3. Die Verdunstung der Blätter ein u. derselben Art steht theilweise im Verhältnisse zur Menge ihrer Spaltöffnungen. Durch die an Spaltöffnungen reichere Blattseite findet immer eine stärkere Verdunstung Statt. Aufgelagertes Wachs beinträchtigt die Ausscheidung von Wasserdampf. Fleischige Blätter können bei gleicher Fläche eben so viel verdunsten, wie krautartige; bei gleichem Gewicht berechnet sich ihre Verdunstung relativ geringer. Lederartige Blätter verdunsten unter sonst gleichen Umständen bei gleicher Fläche weniger, als krautartige.

Bei den Beobachtungen über die Transpiration beblätterter Zweige und bewurzelter Pflanzen wurde ein und dasselbe Versuchsobject in die verschiedensten, die Transpiration möglicherweise beeinflussenden Verhältnisse gebracht, um daran den Einfluss der äusseren Umstände bemessen zu können. Es wurden hierzu Pflanzen verschiedener Structur und diese nur so lange benützt, als sie gesund aussahen. Die nach verschiedenen Methoden angestellten Versuche ergaben alle dieselben Resultate. Aus diesen ist zu ersehen, dass: 1. Die Transpiration der Pflanzen ein physikalischer Vorgang ist, welcher von physikalischen Factoren abhängt und modificirt wird durch Kräfte im Innern der Pflanze; so vor Allem durch die Structurverhältnisse, die Assimilationsvorgänge und die Bindung des Wassers als Organisationswasser, die chemischen Veränderungen und die Gewebespannung. — 2. Die Transpiration wird in erster Linie beinflusst von der Grösse des Wasserquantums, das die Luft aufzunehmen vermag, um absolut feucht zu sein. — 3. Die Temperatur ist deshalb von Einfluss, da von ihr die absolute Feuchtigkeit der Luft abhängt. — 4. Die Luftbewegung steigert die Transpiration in gleicher Weise, wie die Verdunstung. — 5. Directes Sonnenlicht steigert die Transpiration sowie die Verdunstung durch die Steigerung der Temperatur und durch die hierdurch verursachte Luftströmung. — 6. In absolut feuchtem Raume transpiriren die Pflanzen auch bei intensiver Beleuchtung nicht. — 7. Das Licht als solches hat auf die Transpiration keinen Einfluss. — 8. Eine von den äusseren Einflüssen unabhängige Periodicität der Transpiration giebt es nicht. (Wien. Anz. 1875 169.)

# Versuche über den Einfluss des Scheerens bei Schafen auf die Ausnutzung des Futters, sowie auf den Stickstoffumsatz

## auf der Versuchsstation Proskau.

In Gemeinschaft mit den Assistenten
M. Schrodt, R. Pott und O. Kellner,
ausgeführt von
H. Weiske.

Vielfache Beobachtungen in der Praxis haben gezeigt, dass sich das Schaf nach der Schur in viel höherem Maasse zur Mast eignet, als in voller Wolle. Diese Thatsache mag einestheils darin begründet sein, dass die Fresslust nach dem Scheeren eine viel regere ist als vorher; anderentheils hat man aber auch angenommen, dass in Folge des Scheerens eine viel bessere Ausnutzung des Futters und demgemäss auch eine reichlichere Production erzielt werde.

Man hat deshalb in neuerer Zeit das Scheeren auch vielfach bei anderen Thieren, insbesondere bei Mastochsen, anempfohlen, und sollen hierbei nach verschiedenen Berichten aus der Praxis zum Theil recht günstige Resultate erzielt worden sein.

Zur genaueren Feststellung des Einflusses, welchen das Scheeren bei Schafen auf die Ausnutzung des Futters, sowie auf den Stickstoffumsatz ausübt, wurde auf hiesiger Versuchsstation nachstehender Versuch zur Ausführung gebracht:

Zwei normale ausgewachsene Merino-Hammel, welche sich in voller Wolle befanden u. schon seit längerer Zeit gleichmässig pro Tag u. Stück 1000 Grm. lufttr. Wiesenheu, 250 Grm. lufttr. Gerstenschrot u. 5 Grm. Kochsalz erhalten hatten, wurden unter steter Beibehaltung desselben Futters zunächst im ungeschorenen u. hierauf im geschorenen Zustande als Versuchsthiere verwendet. Am 18. Mai 1874 wurden diese beiden Hammel mit voller Wolle in die für derartige Versuche eingerichteten Zwangsställe eingestellt; am 29. Mai begann der eigentliche Versuch u. dauerte zunächst bis zum 4. Juni. Während dieser Zeit wurden zur Bestimmung des Stickstoffumsatzes und der Verdaulichkeit des Futters der innerhalb 24 Stunden entleerte Harn (mittels Harntrichter) und die Fäces (mittels Kothbeutel) täglich quantitativ gesammelt und hierbei folgendermaassen verfahren:

Von dem in tarirten Harnflaschen aufgefangenen Harn eines jeden Versuchsthieres bestimmte man zunächst das absolute Gewicht und hierauf bei 15° das Volum. Zum Nachspülen der Harntrichter, Harnflaschen und Messgefässe wurden je 500 C.-C. destillirtes Wasser verwendet, letzteres mit dem gewogenen und gemessenen Harne vermischt, von diesem Gemenge nach vorhergegangener Filtration 4×8 C.-C. mit der Bürette abgemessen und diese in kleinen Hofmeister'schen Glasschälchen unter Zusatz von etwas Salzsäure im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Je 2 dieser Harnproben dienten zur Bestimmung des Stickstoffes nach der von Péligot modificirten Varrentrapp-Will'schen Metkode.

Die innerhalb 24 Stunden ausgeschiedenen Fäces eines jeden Hammels wurden zunächst täglich frisch gewogen, sodann gleichmässig gemengt und alsdann sofort Proben zur Trockensubstanzbestimmung genommen. Nachdem diese Einzelproben im lufttrocknen Zustande nochmals gewogen worden waren, wurden sie pulverisirt und in äquivalenten Mengen zur Analyse gemischt.

Das während der gesammten Versuchszeit* erforderliche Heuquantum war zuvor geschnitten und gleichmässig gemengt worden. Im Laufe der einzelnen Fütte-

---

*Auch bei den unmittelbar nachfolgenden Versuchen über Einfluss der arsenigen Säure etc. wurde dasselbe Heu und Gerstenschrot verfüttert.

rungsperioden wurden von demselben, sowie auch vom Gerstenschrote verschiedene Proben zur Trockensubstanzbestimmung und Analyse genommen. Letztere ergab folgende Zusammensetzung der Futtermittel im wasserfreien Zustande*:

| | Wiesenheu | Gerstenschrot |
|---|---|---|
| Proteïn | 12,00 p. c. | 10,50 p. c. |
| Aetherextract | 4,61 | 2,98 |
| Rohfaser | 28,64 | 3,93 |
| N-fr. Extract | 46,33 | 79,50 |
| Asche | 8,42 | 3,09 |
| | 100,00 | 100,00 |

Beide Versuchsthiere, welche regelmässig früh 6 Uhr gewogen wurden, und Tränkwasser ad libitum erhielten, verzehrten das ihnen täglich zugewogene Futterquantum in beiden Perioden vollständig ohne Hinterlassung von Resten.

Alles Weitere ergiebt sich aus nachstehender Zusammenstellung:

Hammel I.

| Datum | Lebendgewicht | Wasserquantum Grm. | Harnmenge Grm. | Harnmenge C.-C. | Spec. Gewicht | Stickstoff im Harn Grm. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 29. Mai | 104,0 Ø. | 3766,0 | 1549,93 | 1503 | 1,031 | 10,05 |
| 30. „ | 104,0 | 3455,0 | 1060,23 | 1016 | 1,043 | 10,43 |
| 31. „ | 103,5 | 3680,0 | 939,03 | 902 | 1,041 | 10,91 |
| 1. Juni | 104,5 | 3150,0 | — | — | — | — |
| 2. „ | 105,0 | 3800,0 | 1287,56 | 1246 | 1,033 | 10,39 |
| 3. „ | 104,5 | 3580,0 | 1117,47 | 1074 | 1,040 | 10,93 |
| 4. „ | 104,5 | 2850,0 | 1038,84 | 996 | 1,043 | 10,53 |
| Mittel: | — | 3468,7 | 1165,51 | 1123 | 1,038 | 10,54 |

Hammel II.

| Datum | Lebendgewicht | Wasserquantum Grm. | Harnmenge Grm. | Harnmenge C.-C. | Spec. Gewicht | Stickstoff im Harn Grm. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 29. Mai | 106,0 Ø. | 3660,0 | 1853,81 | 1812 | 1,023 | 10,67 |
| 30. „ | 106,0 | 3720,0 | 1547,86 | 1509 | 1,026 | 10,50 |
| 31. „ | 106,5 | 3700,0 | 1503,03 | 1464 | 1,026 | 10,58 |
| 1. Juni | 107,0 | 3640,0 | 1443,78 | 1404 | 1,028 | 10,90 |
| 2. „ | 107,0 | 3630,0 | 1720,05 | 1685 | 1,021 | 11,07 |
| 3. „ | 107,0 | 4300,0 | 1873,08 | 1834 | 1,021 | 10,98 |
| 4. „ | 106,5 | 2420,0 | 1103,87 | 1064 | 1,037 | 10,76 |
| Mittel: | — | 3581,4 | 1577,92 | 1539 | 1,026 | 10,78 |

Das Minimum der Stalltemperatur betrug 10°C., das Maximum 16°C.

Das vom 28. Mai bis zum 4. Juni verfütterte Wiesenheu hatte zu Anfang einen Trockensubstanzgehalt von 90,35 p. c., zu Ende betrug derselbe 91,08 p. c., im Mittel also 90,72 p. c. Das Gerstenschrot enthielt zu Anfang 90,80 p. c., zu Ende 90,59 p. c. Trockensubstanz, im Mittel demnach 90,70 p. c.

*Bei der Analyse der Fäces und Futterstoffe wurde in Allem genau nach den üblichen Bestimmungsmethoden verfahren, die Zahlen für Rohfaser sind durchweg auf N- u. aschefreie, diejenigen für Asche auf C- und $CO_2$-freie Substanz berechnet.

Jedes der beiden Versuchsthiere hatte also unter Berücksichtigung des obigen Trockensubstanzgehaltes pro Tag 907,2 Grm. trocknes Wiesenheu und 226,7 Grm. trocknes Gerstenschrot aufgenommen, in denen nachstehende Nährstoffmengen enthalten waren:

| | Organ. Substanz | Proteïn | Aetherext. | Rohfaser | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. |
| 907,2 Grm. trockn. Heu: | 830,81 | 108,86 | 41,82 | 259,81 | 420,32 | 76,39 |
| 226,7 „ „ Schrot: | 219,69 | 23,80 | 6,75 | 8,91 | 180,23 | 7,01 |
| Summa: | 1050,50 | 132,66 | 48,57 | 268,72 | 600,55 | 83,40 |

Dagegen waren von den beiden Versuchsthieren folgende Fäcesmengen ausgeschieden worden:

| | Hammel I. | | | Hammel II. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Datum | frisch | lufttrocken | trocken | frisch | lufttrocken | trocken |
| | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. |
| 28. Mai | 1795,32 | 535,36 | 493,82 | 1652,91 | 467,44 | 433,50 |
| 29. „ | 1519,88 | 484,69 | 447,46 | 1571,16 | 490,83 | 452,74 |
| 30. „ | 1707,76 | 548,02 | 492,45 | 1566,95 | 545,61 | 477,08 |
| 31. „ | 1745,22 | 534,91 | 492,54 | 1492,20 | 497,80 | 459,47 |
| 1. Juni | 1618,40 | 451,70 | 429,48 | 1514,52 | 504,79 | 455,72 |
| 2. „ | 1316,38 | 384,51 | 352,79 | 1384,65 | 431,46 | 393,75 |
| 3. „ | 1341,31 | 419,82 | 385,27 | 1475,36 | 475,36 | 435,05 |
| 4. „ | 1672,11 | 498,22 | 459,36 | 1196,05 | 340,75 | 314,14 |
| Summa: | 12716,38 | 3857,23 | 3553,17 | 11853,80 | 3754,04 | 3421,45 |
| pr. Tag: | 1589,55 | 482,15 | 444,15 | 1481,73 | 469,26 | 427,68 |

Die Analyse dieser Fäces ergab nachstehende Zusammensetzung:

| | Hammel I. | Hammel II. |
|---|---|---|
| Proteïn | 12,19 p. c. | 11,81 p. c. |
| Aetherextr. | 4,48 | 4,60 |
| Rohfaser | 27,27 | 25,87 |
| N-fr. Extr. | 42,86 | 43,76 |
| Asche | 13,20 | 13,96 |
| | 100,00 | 100,00 |

Hiernach berechnet sich die Aufnahme und Ausgabe der beiden Versuchsthiere, wie folgt:

Hammel I.

| Aufgenommen, resp. ausgeschieden | Org. Subst. | Proteïn | Aetherextract | Rohfaser | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Im Futt.: | 1050,50 Gr | 132,66 Gr. | 48,57 Gr. | 268,72 Gr. | 600,55 Gr. | 83,40 Gr. |
| i. d. Fäc.: | 385,52 | 54,14 | 19,90 | 121,12 | 190,36 | 58,63 |
| Verdaut | 664,98 Gr. | 78,52 Gr. | 28,67 Gr. | 147,60 Gr. | 410,19 Gr. | 24,77 Gr. |
| „ | 63,30 p. c. | 59,19 p. c. | 59,03 p. c. | 54,92 p. c. | 68,32 p. c. | 29,70 p. c. |

Hammel II.

| Aufgenommen, resp. ausgeschieden | Org. Subst. | Proteïn | Aetherextr. | Rohfaser | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Im Futt.: | 1050,50 Gr. | 132,66 Gr. | 48,57 Gr. | 268,72 Gr. | 600,55 Gr. | 83,40 Gr. |
| i. d. Fäc.: | 367,97 | 50,51 | 19,69 | 110,64 | 187,13 | 59.71 |
| Verdaut | 682,53 Gr. | 82,15 Gr. | 28,88 Gr. | 158,08 Gr. | 413,42 Gr. | 23,69 Gr. |
| „ | 64,97 p.c. | 61,92 p. c. | 59,46 p. c. | 58,82 p. c. | 68,84 p. c. | 28,41 p. c. |

Im Durchschnitte verdauten demnach die Hammel im ungeschorenen Zustande von dem täglich vorgelegten Futterquantum:

| Organ. Subst. | Proteïn | Aetherextr. | Rohfaser | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|
| 64,03 p. c. | 60,56 p. c. | 59,25 p. c. | 56,87 p. c. | 68,58 p. c. | 29,06 p. c. |

Mit Hülfe der Zahlen für Wasserconsum, Wassergehalt der Futtermittel, der Fäces und des Harns lässt sich weiter die ungefähre Gesammtwasseraufnahme und Ausgabe der beiden Thiere im ungeschorenen Zustande berechnen und gestaltet sich das Resultat folgendermaassen:

| Wasser durchschnittlich pro Tag | Hammel I. | Hammel II. |
|---|---|---|
| aufgenommen in Futter und Tränke: | 3584,8 Grm. | 3697,5 Grm. |
| ausgeschieden in den Fäces: | 1145,4 Grm. | 1054,1 Grm. |
| „ im Harne: | 1123,0 „ | 1539,0 „ |
| „ durch Respiration, Perspiration etc. | 1316,4 „ | 1104,4 „ |

Schliesslich befindet sich die Gesammtstickstoff-Einnahme und Ausgabe, aus dem N-Gehalte des täglich in dieser Periode aufgenommenen Futters und der täglich ausgeschiedenen Excremente berechnet, in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

| Stickstoff durchschnittlich pro Tag | Hammel I. | Hammel II. |
|---|---|---|
| aufgenommen im Futter: | 21,23 Grm. | 21,23 Grm. |
| ausgeschieden in den Fäces: | 8,66 Grm. | 8,08 Grm. |
| „ im Harn: | 10,54 „ | 10,78 „ |
| angesetzt als Wolle: | 0,78 „ | 0,78 „ |
| „ „ Fleisch: | 1,25 „ | 1,59 „ |
| | 21,23 Grm. | 21,23 Grm. |

Die beiden Hammel hatten demnach im ungeschorenen Zustande bei obiger Fütterung täglich eine dem Gewichte von 1,25 Grm., resp. 1,59 Grm. N entsprechende Menge Fleisch angesetzt.

Am 5. Juni, also unmittelbar nach Schluss der I. Periode, wurden beide Versuchsthiere geschoren. Hammel I gab 6480 Grm. u. Hammel II 6180 Grm. Schmutzwolle. Die geschorenen Thiere wurden hierauf wieder in die Versuchsställe eingestellt und genau in derselben Weise wie früher gefüttert. Die Fresslust hatte infolge der Schur sichtlich zugenommen. Während beide Thiere in voller Wolle besonders an den letzten Versuchstagen keine grosse Fresslust gezeigt hatten, trat dieselbe bald nach der Schur in sehr hohem Maasse hervor, so dass das täglich vorgelegte Futterquantum jetzt weit schneller und gieriger als früher verzehrt wurde.

Nachdem sich beide Thiere wieder vollkommen eingewöhnt hatten, wurde nach 10tägigem Vorversuche am 16. Juni mit dem eigentlichen Versuche wieder begonnen und hierbei in Allem genau wie in der vorhergehenden Periode verfahren. Das Sammeln des Harns erfolgte diesmal vom 16.—28. Juni, also 13 Tage lang, das Sammeln

der Fäces vom 16.—23. Juni, also 8 Tage lang. Die weiteren Ergebnisse sind in nachstehenden Tabellen zusammengestellt:

Hammel I.

| Datum | Lebendgewicht | Wasserquantum | Harnmenge Grm. | Harnmenge C.-C. | Spec. Gewicht | Stickstoff im Harn Grm. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 16. Juni | 920, Cl. | 2050 Gr. | 867,77 | 826 | 1,050 | 11,84 |
| 17. „ | 92,0 | 2100 | 1069,30 | 1014 | 1,054 | 12,52 |
| 18. „ | 90,0 | 850 | 797,28 | 758 | 1,052 | 12,74 |
| 19. „ | 92,0 | 2880 | 741,17 | 704 | 1,053 | 11,74 |
| 20. „ | 92,0 | 2190 | 804,17 | 765 | 1,051 | 12,76 |
| 21. „ | 93,0 | 1530 | 828,69 | 790 | 1,049 | 10,51 |
| 22. „ | 92,0 | 2750 | 1071,05 | 1025 | 1,045 | 12,43 |
| 23. „ | 92,0 | 1850 | 752,33 | 714 | 1,054 | 10,01 |
| 24. „ | 92,5 | 1900 | 966,56 | 938 | 1,041 | 11,42 |
| 25. „ | 91,5 | 2420 | 930,33 | 892 | 1,043 | 11,44 |
| 26. „ | 92,5 | 2530 | 857,84 | 822 | 1,044 | 10,72 |
| 27. „ | 93,0 | 1900 | 943,30 | 900 | 1,048 | 11,84 |
| 28. „ | 92,0 | 3030 | 1304,82 | 1258 | 1,037 | 11,90 |
| Mittel: | — | 2152 Gr. | 918,05 | 877 | 1,048 | 11,68 |

Hammel II.

| Datum | Lebendgewicht | Wasserquantum | Harnmenge Grm. | Harnmenge C.-C. | Spec. Gewicht | Stickstoff im Harn Grm. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 16. Juni | 92,0 Cl. | 1880 Gr. | 999,66 | 954 | 1,048 | 11,89 |
| 17. „ | 92,0 | 2150 | 1300,16 | 1260 | 1,032 | 12,73 |
| 18. „ | 92,0 | 3150 | 2272,68 | 2230 | 1,019 | 12,95 |
| 19. „ | 91,0 | 3650 | 3063,37 | 3006 | 1,019 | 12,35 |
| 20. „ | 91,5 | 2850 | 1954,67 | 1916 | 1,020 | 11,01 |
| 21. „ | 91,5 | 3210 | 2218,11 | 2172 | 1,021 | 11,23 |
| 22. „ | 92,0 | 3500 | 2361,08 | 2316 | 1,019 | 10,92 |
| 23. „ | 92,0 | 3000 | 2248,11 | 2206 | 1,019 | 15,76* |
| 24. „ | 91,5 | 2580 | 1813,76 | 1761 | 1,029 | 10,99 |
| 25. „ | 91,5 | 2450 | 1525,82 | 1482 | 1,029 | 11,13 |
| 26. „ | 92,0 | 3550 | 1776,63 | 1746 | 1,017 | 7,75* |
| 27. „ | 92,0 | 2880 | 1668,69 | 1630 | 1,024 | 11,16 |
| 28. „ | 92,0 | 3290 | 1758,35 | 1716 | 1,025 | 11,66 |
| Mittel: | — | 2934 Gr. | 1920,08 | 1877 | 1,025 | 11,66 |

Das Minimum der Stalltemperatur betrug in dieser Periode 11° C., das Maximum 16° C. Das vom 16. bis zum 28. Juni verfütterte Wiesenheu enthielt zu Anfang 90,11 p. c., zu Ende 90,84 p. c. Trockensubstanz, im Durchschnitte 90,48 p. c. Der Trockensubstanzgehalt des Gerstenschrotes betrug 90,86 p. c. Bei beiden Futtermitteln war demnach der Gehalt an Trockensubstanz nahezu derselbe geblieben

* Die N-Menge dieser beiden Tage ist theils auffallend hoch, theils auffallend niedrig; das Mittel für die täglich ausgeschiedene N-Menge bleibt jedoch sowohl nach Auslassen wie nach Hinzuziehung dieser beiden abnormen Zahlen fast genau dasselbe: nämlich im ersten Falle 11,64 Grm., im letzteren Falle 11,66 Grm. N.

wie in der vorhergehenden Periode. Im Durchschnitte hatte demnach jedes der beiden Versuchsthiere diesmal täglich 904,8 Grm. trocknes Wiesenheu und 227,2 Grm. trocknes Gerstenschrot mit nachstehenden Nährstoffmengen aufgenommen:

| Trockensubstanz | Org. Subst. | Proteïn | Aetherext. | Rohfaser | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. |
| 904,8 Gr. Heu: | 828,62 | 108,58 | 41,71 | 259,13 | 419,20 | 76,18 |
| 227,2 „ Schrot: | 220,18 | 23,86 | 6,77 | 8,93 | 180,62 | 7,02 |
| Summa: | 1048,80 | 132,44 | 48,48 | 268,06 | 599,82 | 83,20 |

Dagegen waren in dieser Periode folgende Fäcesmengen zur Ausscheidung gelangt:

| | Hammel I. | | | Hammel II. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Datum | frisch | lufttrocken | trocken | frisch | lufttrocken | trocken |
| 16. Juni | 1250,57 Gr. | 454,71 Gr. | 418,65 Gr. | 1371,22 Gr. | 520,93 Gr. | 485,26 Gr. |
| 17. „ | 1550,45 | 540,18 | 505,34 | 1371,56 | 514,20 | 477,58 |
| 18. „ | 1141,95 | 398,65 | 369,95 | 1247,16 | 457,21 | 422,78 |
| 19. „ | 1244,13 | 447,89 | 403,41 | 1334,80 | 500,68 | 466,18 |
| 20. „ | 1436,42 | 500,74 | 462,68 | 1188,61 | 542,00 | 447,37 |
| 21. „ | 1247,46 | 473,91 | 438,89 | 1085,63 | 457,05 | 422,26 |
| 22. „ | 1382,45 | 482,48 | 445,28 | 1092,25 | 436,24 | 405,22 |
| 23. „ | 1901,33 | 532,37 | 496,17 | 1228,43 | 448,38 | 418,47 |
| Summa: | 11154,76 Gr. | 3830,93 Gr. | 3540,37 Gr. | 9919,66 Gr. | 3876,69 Gr. | 3545,12 Gr. |
| pro Tag: | 1394,35 „ | 478,87 „ | 442,55 „ | 1239,95 „ | 484,59 „ | 443,14 „ |

Diese Fäces hatten im wasserfreien Zustande nachstehende Zusammensetzung:

| | Hammel I. | Hammel II. |
|---|---|---|
| Proteïn | 12,06 p. c. | 11,81 p. c. |
| Aetherextr. | 4,31 | 4,36 |
| Rohfaser | 26,71 | 27,25 |
| N-fr. Extr. | 42,99 | 42,52 |
| Asche | 13,93 | 14,06 |
| | 100,00 p. c. | 100,00 p. c. |

Berechnen wir jetzt hiernach die Aufnahme und Ausgabe an Nährstoffen behufs Feststellung der Verdaulichkeit des Futters, so gelangen wir zu folgenden Resultaten:

Hammel I.

| Aufgenommen, resp. ausgeschieden | Org. Subst. | Proteïn | Aetherextr. | Rohfaser | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Im Futt.: | 1048,80 Gr. | 132,44 Gr. | 48,48 Gr. | 268,06 Gr. | 599,82 Gr. | 83,20 Gr. |
| i. d. Fäc.: | 380,90 | 53,37 | 19,07 | 118,20 | 190,26 | 61,65 |
| Verdaut: | 667,90 Gr. | 79,07 Gr. | 29,41 Gr. | 149,86 Gr. | 409,56 Gr. | 21,55 Gr. |
| „ | 63,68 p. c. | 59,70 p. c. | 60,66 p. c. | 55,91 p. c. | 68,28 p. c. | 25,90 p. c. |

## Hammel II.

| Aufgenommen, resp. ausgeschieden | Org. Subst. | Proteïn | Aetherextr. | Rohfaser | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Im Futt.: | 1048,80 Gr. | 132,44 Gr. | 48,48 Gr. | 268,06 Gr. | 599,82 Gr. | 83,20 Gr. |
| i. d. Fäc.: | 380,83 | 52,33 | 19,32 | 120,76 | 188,42 | 62,31 |
| Verdaut: | 667,97 Gr. | 80,11 Gr. | 29,16 Gr. | 147,30 Gr. | 411,40 Gr. | 20,89 Gr. |
| „ | 63,69 p. c. | 60,41 p. c. | 60,15 p. c. | 54,95 p. c. | 68,50 p. c. | 25,11 p. c. |

Im Durchschnitte hatten die beiden Hammel also von dem in beiden Perioden gleichmässig vorgelegten Futter folgende Mengen verdaut:

| Periode. | Org. Subst. | Proteïn. | Aetherextr. | Rohfaser. | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. ungeschor: | 64,03 p. c. | 60,56 p. c. | 59,25 p. c. | 56,87 p. c. | 68,58 p. c. | 29,06 p. c. |
| II. geschoren: | 63,69 | 60,06 | 60,41 | 55,43 | 68,39 | 25,51 |

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt uns recht deutlich, dass beide Male, sowohl im ungeschorenen wie im geschorenen Zustande, dieselben Quantitäten von den einzelnen Nährstoffen verdaut wurden. Die bei den einzelnen Zahlen vorkommenden kleinen Schwankungen können wohl als innerhalb der Fehlergrenzen liegend angesehen werden. Die bei obigen Versuchen gewonnenen Resultate dürfen demnach zu der Behauptung berechtigen, dass infolge des Scheerens eine bessere und vollkommnere Ausnutzung des Futters nicht herbeigeführt wird.

Gehen wir jetzt weiter zur Berechnung der Wassermengen über, welche von den beiden Hammeln im geschorenen Zustande einestheils aufgenommen u. anderentheils ausgeschieden wurden, so finden wir nachstehende Zahlen:

| Wasser durchschnittlich pro Tag | Hammel I. | Hammel II. |
|---|---|---|
| aufgenommen in Futter und Tränke: | 2270,3 Grm. | 3052,0 Grm. |
| ausgeschieden in den Fäces: | 937,6 Grm. | 804,1 Grm. |
| „ im Harn: | 877,4 „ | 1877,0 „ |
| „ durch Respiration, Perspiration etc. | 455,3 „ | 370,9 „ |

Ein Vergleich der Wasseraufnahme und Ausgabe in den beiden Perioden lehrt uns, dass die Hammel nach der Schur weniger Wasser consumirten als vorher*, und dass die Wassermenge, welche durch Respiration und Perspiration in der 2. Periode ausgeschieden wurde, eine wesentlich geringere war als in der 1. Periode.

Schliesslich sind in nachstehender Tabelle wieder die durchschnittlichen Einnahmen und Ausgaben an Stickstoff für jedes der beiden Versuchsthiere im geschorenen Zustande zusammengestellt:

| Stickstoff pro Tag | Hammel I. | Hammel II. |
|---|---|---|
| aufgenommen im Futter: | 21,19 Grm. | 21,19 Grm. |
| ausgegeben in den Fäces: | 8,54 Grm. | 8,37 Grm. |
| „ im Harn: | 11,68 „ | 11,66 „ |
| angesetzt als Wolle: | 0,78 „ | 0,78 „ |
| „ „ Fleisch: | 0,19 „ | 0,38 „ |
| | 21,19 Grm. | 21,19 Grm. |

*Eine damit übereinstimmende Beobachtung findet sich im Journ. d. Landwirthschaft 1868. S. 494. D. Red.

Trotz vollkommen gleicher Fütterung sowohl in quantitativer wie in qualitativer Beziehung hat sich der Stickstoffumsatz nach der Schur bei jedem Thiere um reichlich 1 Grm. pro Tag vermehrt, der Stickstoffansatz dagegen um beinahe dieselbe Zahl vermindert. Diese Erscheinung kann insofern nicht befremden, als es eine bekannte Thatsache ist, dass mit abnehmender Temperatur ein Steigen des Stoffwechsels im thierischen Körper Statt findet. Es ist nun auch in diesem Falle anzunehmen, dass nach Entfernung der dicken Wolldecke, welche bisher schützend gegen Kälte und Ausstrahlung von Wärme gewirkt hatte, ein stärkerer Stoffumsatz zur Erzeugung der nöthigen Körpertemperatur eingetreten war, der nicht nur einen erhöhten Umsatz von N, sondern wahrscheinlich auch eine entsprechend vermehrte $CO_2$-Ausscheidung zur Folge hatte.

Versuchen wir nun aus den bei obigen Untersuchungen gewonnenen Resultaten Folgerungen auf die Bedeutung des Scheerens für die Praxis zu ziehen, so lässt sich in Anbetracht der Umstände, dass eine bessere Verdauung des Futters nach dem Scheeren nicht Statt findet, wohl aber der Stoffumsatz im Körper auf Kosten des Ansatzes nicht unwesentlich erhöht wird, kaum verkennen, dass das Scheeren der Mastthiere zunächst als vortheilhaft und rationell nicht bezeichnet werden kann und sich wohl nur insofern praktisch empfiehlt, als durch dasselbe die Fresslust wesentlich gesteigert wird.

Letztere scheint wohl in den meisten Fällen nach der Schur vermehrt zu werden und bedingt, dass sofern das Futter den betreffenden Thieren reichlich zugetheilt ist, eine grössere Aufnahme desselben und eine dem entsprechend höhere Production erzielt wird. Es ist daher auch wohl kaum zu bezweifeln, dass überall dort, wo in der That eine stärkere Production der Mastthiere nach der Schur beobachtet wurde, dieselbe nur indirect Folge der Schur war und in erster Reihe von der jetzt eingetretenen regeren Fresslust und grösseren Futterconsumtion herrührte. Dass letzterer Umstand ganz besonders bei der Mast sehr ins Gewicht fällt, darf nicht bestritten werden; ja es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass wenigstens unter gewissen Umständen und in gewissen Fällen die Vortheile, welche der Mast durch eine rege Fresslust der Thiere erwachsen, mehr Beachtung verdienen, als die Nachtheile, welche das Scheeren durch stärkeren Stoffumsatz auf Kosten des Ansatzes mit sich bringt. (Journ. f. Landw.; vom Vf. mitgetheilt.)

## Technische Notizen.

**Entfernung der Silberflecken von Kleidungsstücken.** Dies Verfahren gelingt vornehmlich bei solchen Stoffen, die schon mehrmals gewaschen wurden. Man bereite eine gesättigte Auflösung von Chlorkupfer, tauche das fleckige Stück hinein und lasse einige Minuten einwirken, je nach der Intensität des Fleckens. Schliesslich reibt man den Flecken mit einem in eine gleichtheilige Mischung von Wasser und Ammoniak getauchten Krystall von unterschwefligsaurem Natron ab. Wenn man möglichst neutrales Chlorkupfer anwendet, wird die Farbe des Stoffes gar nicht verändert. Uebrigens kann man das Verfahren einige Male wiederholen. (Phot. Arch. **16**. 175.)

**Retouchirfirniss für Photographen.** Folgender Firniss auf die gummirte Collodiumschicht gegossen, erleichtert die Bleistiftretouche sehr: 100 C.-C. Aether, 1 Grm. Schellack, 6 Grm. Sandarak, 6 Grm. Mastix (in Thränen). Nach erfolgter Auflösung wird filtrirt und 10 C.-C. Benzin (kein Petroleumbenzin) hinzugefügt. Kalt auf eine Glasplatte gegossen, liefert der Firniss eine matte Schicht. Ist das Korn nicht fein genug, so setzt man mehr Benzin hinzu. Die Schicht kann an Stelle des matten Glases für Visirscheiben, Transparentbilder verwendet werden. (Photograph. Arch. **16**. 175.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 49. **Chemisches** 8. December 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Versuche über den Einfluss von Arsenikbeigabe auf die Ausnutzung des Futters, sowie auf den Stickstoffumsatz auf der Versuchsstation Proskau. In Gemeinschaft mit den Assistenten M. Schrodt, R. Pott u. O. Kellner, ausgeführt von H. Weiske. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 1. Allgemeines und Physikalisches.

**Arzberger,** *Luftdämpfung für analytische Waagen.* Um den Zeitaufwand, welchen genaue Wägungen veranlassen, zu vermeiden, hat Vf. an einer feinen analytischen Waage eine Luftdämpfung angebracht, welche das Hin- und Herschwingen des Waagebalkens auf eine einmalige langsame Schwingung bis zur Gleichgewichtslage reducirt. Oberhalb der Schale und innerhalb des Gehänges, in welchem dieselbe befestigt ist, ist dicht unter dem Aufhängepunkte des letzteren mittels eines Drahtes eine kreisrunde, horizontal schwebende Platte von 67 Mmtr. Durchmesser und $^1/_2$ Mmtr. Dicke befestigt. Diese bewegt sich bei der Auf- und Abbewegung des Waagebalkens in einem kurzen, oben offenen, conaxial mit der Platte aufgestellten Cylinder, dessen innerer Durchmesser 68 Mmtr. beträgt, so dass zwischen der Platte und der inneren Cylinderwand allseitig $^1/_2$ Mmtr. frei bleibt. Beim Herabschwingen wird die Luft unter der Platte comprimirt, entweicht mit Reibung aus dem ringförmigen Zwischenraume und bewirkt so die Dämpfung. Um dieselbe vermindern oder ganz aufheben zu können, ist am Boden der Platte seitlich ein rundes Loch angebracht, welches durch eine Scheibe verschlossen gehalten wird, aber durch Umdrehung derselben theilweise oder ganz geöffnet werden kann, da in der Scheibe ein entsprechendes gleich grosses Loch angebracht ist. An der gegenüber liegenden Waagschale muss selbstverständlich ein Taragewicht angebracht sein, welches analog dem Dämpfer aufgehängt ist. Viele wiederholte Versuche haben gezeigt, dass bei verschiedenen Störungen des Gleichgewichtes die Zunge immer genau auf denselben Punkt einspielt, dass somit in der That die Dämpfung nur ein dynamisches Hinderniss sei, welches die statischen Gleichgewichtsverhältnisse nicht im Geringsten beeinflusst. Die äusserst ruhige Bewegung des Waagebalkens, welche bei nahezu erreichtem Gleichgewichte eintritt, macht es möglich, dass man mit der Reitervorrichtung den Centigrammhaken überhängen kann, ohne vorher zu arretiren, wodurch das letzte Auswägen noch mehr beschleunigt wird. Waagen, welche nicht mit vollkommenen Arretirungsvorrichtungen versehen sind, sowie unempfindliche Waagen eignen sich nicht für solche Luftdämpfungen, da im ersten Falle der Waagebalken nicht immer genau auf demselben Orte aufgesetzt wird, wodurch ein Anstreifen des Dämpfers an der Cylinderwand erfolgen kann; im anderen Falle, bei geringer Empfindlichkeit, müsste ein weit grösseres dynamisches Hinderniss der schwingenden Bewegung entgegengesetzt werden, was nur durch Vergrösserung des Dämpfers und Cylinders und durch ein genaueres Einpassen des ersteren in den Cylinder erreicht werden könnte, wodurch aber als Veranlassung zum Anstreichen des Dämpfers gegeben würde. (Ann. Chem 178. 382.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**H. Schiff,** Ueber die Zahl der möglichen *Isomerien der Kohlenwasserstoffe*, $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n+1}$, $C_n H_{2n+2}$ und $C_n H_{2n-6}$. (Ber. Chem. Ges. **8.** 1360.)

**L. A. Buchner,** Ueber die *Beziehungen der Chemie zur Rechtspflege.* Festrede gehalten in der öffentlichen Sitzung der k. bayer. Akad. d. Wissensch. zu München am 28. Juli 1875. (N. Rep. Pharm. **24.** 577.)

**H. Precht u. K. Kraut,** Ueber die *Dissociation wasserhaltiger Salze.* Nach H. Debray (Jahresber. 1868. 75) ist die Tension des Wasserdampfes, welchen ein und dasselbe wasserhaltige Salz im Vacuum ausgiebt, von der Temperatur abhängig, mit dieser steigend und abnehmend, für eine und dieselbe Temperatur aber eine constante Grösse. Wasserhaltige Salze effloresciren, wenn die Tension ihres Dampfes grösser ist, als die Tension des in der Luft existirenden Wasserdampfes; sie nehmen aus der Luft Wasser auf, wenn umgekehrt in der Luft Wasserdampf von grösserer Spannkraft vorhanden ist, als ihn das verwitterte Salz für die gegebene Temperatur ausgiebt. Daher erlangen sogen. luftbeständige Salze die Fähigkeit zu verwittern, wenn die Tension des Wasserdampfes in der Atmosphäre unter ihre eigene Tension sinkt. (Kraut erinnert bei dieser Gelegenheit daran, dass schon Berzelius [dessen Jahresber. **19.** 226] aus Versuchen von Watson einen ganz gleichen Schluss gezogen hat.) Die Tension des Dampfes macht es möglich zu erkennen, ob ein Salz die verschiedenen Atome Krystallwasser, welche es bindet, in einer und derselben Form oder verschieden fest gebunden hält. Phosphorsaures Natron, $Na_2H.O_3.PO,12\,H_2O$, zeigt eine bestimmte Dampftension, so lange es in $Na_2H.O_3,PO,7\,H_2O$ und 5 At. Wasser zerfällt, eine kleinere, wenn diese Zersetzung beendet ist und die des siebenfach gewässerten Salzes eintritt. Wiedemann (C.-Bl. 1874. 210) findet die Spannkraft des Krystallwassers unabhängig von der Gesammtmenge des verwendeten Salzes und des den Dämpfen gebotenen Raumes, wenn überhaupt die Wassermenge, welche von der Oberfläche des Salzes entweichen kann, genügt, um jenen Raum unter den obwaltenden Umständen mit Dampf zu sättigen. Wie aus der Reclamation Debray's (C.-Bl. 1874. 754) hervorgeht, beansprucht er diesen Satz als sein Eigenthum, erkennt ihn somit als richtig an. Endlich hat Alex. Naumann (C.-Bl. 1875. 17) vorläufige Mittheilungen gemacht über Dissociationsversuche, angestellt mit Kupfervitriol. Bei diesem Salze liess sich eine für jede Temperatur constante Dampfspannung nicht erreichen, und zwar, wie Naumann annimmt, weil die Beschaffenheit der festen Masse bei fortgesetzten wiederholten oder verschiedenen Versuchen nie ganz die gleiche sein wird. In seiner Antwort auf Debray's Reclamation fügt Wiedemann (C.-Bl. 1875. 113), dem inzwischen Naumann's Beobachtungen bekannt geworden sind, hinzu, auch Alaun, schwefelsaures Kupferoxydkali und andere Krystalle zeigten das Verhalten des Kupfervitriols. Den Grund für dieses Verhalten sieht W. in der Structur, dem gelegentlichen Luft- und Wassergehalte dieser Krystalle, welche also nach ihm eigentlich nur ungeeignete Untersuchungsobjecte sind, während Naumann ihr Verhalten als ein nothwendiges, durch den Verlauf der Dissociation begründetes zu betrachten scheint.

Den Vffn. scheinen diese Erörterungen wenig geeignet, ein zutreffendes Bild von dem Verhalten wasserhaltiger Salze während ihrer Entwässerung zu geben, da zwei Verhältnisse unbeachtet geblieben sind, von denen der Verlauf der Dissociation abhängt, die Menge des Salzes und die Grösse des den Dämpfen dargebotenen Raumes.

Man kann als Dissociationstemperatur eines wasserhaltigen Salzes das Temperaturintervall bezeichnen, dessen untere Grenze durch den Beginn des Wasserverlustes bestimmt wird, und dessen obere Grenze erreicht ist, wenn die Tension des von dem wasserhaltigen Salze gelieferten Dampfes gleich der des freien Wasserdampfes und wenn somit das Salz wasserfrei geworden ist.

Man nimmt an, dass während der Entwässerung eines Salzes innerhalb der Dissociationstemperatur eine Wechselwirkung zwischen dem theilweise entwässerten Salze und dem entweichenden Wasser eintritt, welche weiteren Wasserverlust verhindert, oder doch bewirkt, dass ein Gleichgewichtszustand hergestellt wird. Es ist nun für jede gegebene Grösse des Vacuums, für jede bestimmte Menge Salz die obere Grenze der Dissociationstemperatur eine andere, und die Curve, welche die Wechselwirkung anschaulich macht, anders gestaltet. Für eine gegebene Temperatur ist bei begrenztem Vacuum die Tension eines wasserhaltigen Salzes abhängig von seiner Menge. Mit der Menge steigt die Tension und nähert sich einer Grenze, welche innerhalb der Dissociationstemperatur wahrscheinlich erst bei unendlich grosser Menge erreicht wird. Sind andererseits Temperatur und Menge des Salzes bestehend, so bestimmt die Grösse des Vacuums die Tension, welche erreicht werden kann. Ein kleines Vacuum bedingt eine grössere, ein grosses Vacuum eine kleinere Tension. Dieser Satz kann als eine Folgerung des ersten aufgefasst werden.

Der Apparat, dessen sich die Vff. zu ihren Versuchen bedient haben, besteht aus einer Barometerröhre, die in Quecksilber steht und fast ihrer ganzen Länge nach mit einem Glasmantel umgeben ist, durch welchen man die Dämpfe constant siedender Flüssigkeiten

leiten kann. Die Einrichtung ist so getroffen, dass die Dämpfe von unten eingeleitet werden und oben durch eine Kühlvorrichtung abziehen, wonach die condensirte Flüssigkeit ihrer ganzen Menge nach in den Destillationsapparat zurückfliesst. Hierdurch erreicht man bei Kohlenwasserstoffen, von denen es bekanntlich sehr schwer ist, grössere Mengen von völlig constantem Siedepunkte zu erhalten, doch eine immer gleich bleibende Temperatur im Mantel. 2 Thermometer, unten und oben angebracht, gestatten ein bequemes Ablesen der Temperatur. Die Salze wurden als unfühlbares Pulver angewendet. Zum Abwägen derselben dienten Hofmann'sche Gläschen mit Glasstöpsel und die Einführung geschah in der bei Dampfdichtebestimmungen üblichen Weise. Das Pulverisiren der Salze ist durchaus nöthig; denn beispielsweise wird angegeben, dass das Bruchstück eines Gypskrystalles von 0,84 Grm. Gewicht nach 8stündigem Erhitzen eine Tension von 57,1 Mmtr. zeigte, wogegen dieselbe, wenn der Krystall zerrieben worden wäre, eine Spannung von etwa 400 Mmtr. hätte betragen müssen. Die Versuche wurden mit folgenden Salzen angestellt: Gyps, schwefels. Cadmiumoxyd, schwefels. Eisenoxydul, schwefels. Eisenoxydul-Ammoniumoxyd, Ammoniak- und Kalialaun, phosphors. Ammoniak-Magnesia, kohlens. Natron. Beim Cadmiumsalze ($3\,CdSO_4,8\,H_2O$) ergab sich nebenher, dass von den 8 Mol. Krystallwasser, welche es enthält, bei 79° nur 5 Mol. eine messbare Tension äussern. Diese entweichen bei 79° langsam, bei 100° verhältnissmässig rasch und vollständig, falls das Vacuum für die angewendete Salzmenge hinreichend gross ist; das zurückbleibende Salz, $CdSO_4H_2O$, verhält sich bei 100° und selbst noch bei 110° wie ein wasserfreies Salz. Auch bei Eisenvitriol üben bei 100° nur 6 Mol. eine messbare Tension aus, das siebente ist fest gebunden. (Ann. Chem. **178**. 129.)

## 3. Anorganische Chemie.

**G. Pellagri**, Ueber Darstellung von reinem, namentlich von Kaliumjodat freiem *Jodkalium*. Wird durch die wässerige Lösung eines jodathaltigen Jodkaliums Schwefelwasserstoff geleitet, so wird das Jodat unter Abscheidung von Schwefel zu Jodür reducirt; zugleich wird etwas Schwefelsäure gebildet und etwas freies Jod abgeschieden, welches letztere schliesslich durch den Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff übergeführt wird. Ueberschüssiges $H_2S$ wird nun durch zugefügte Jodlösung zersetzt u. der freie HJ durch Kaliumcarbonat gesättigt. Ein derart erhaltenes Jodkalium kann 1—2 p. c. Sulphat enthalten; letzteres kann, wenn nöthig, durch Jodbarium zersetzt werden. Eine einfachere und interessantere Reinigungsmethode beruht auf der Thatsache, dass Kaliumjodat in verdünnter Lösung bereits durch Schütteln mit Eisenfeile oder Zinkpulver (nicht durch Kupfer oder Zinn) reducirt wird, während sich die Metalle direct oxydiren. Schütteln mit Eisenfeile in der Wärme bewirkt vollständige Reduction, ohne dass Eisen gelöst oder Jod in den Niederschlag übergeführt würde. Ist die Lösung zu concentrirt und hat sich eine grössere Menge von Eisenoxyd abgeschieden, so kann letzteres oxydirend auf das Jodkalium wirken. In diesem Falle ist eine vollständige Reduction des Jodates nur dann möglich, wenn die Flüssigkeit mehrmals abfiltrirt und mit frischer Eisenfeile behandelt wird. Diese oxydirende Wirkung des Eisenoxydes wurde auch direct mit reinem Jodkalium nachgewiesen. Stärker oxydirend und schon in der Kälte wirken die Superoxyde von Mangan und von Blei. Es kann aber auch eine concentrirtere Jodatlösung schon in der Kälte vollständig reducirt werden, wenn man nebst einer Eisenplatte zugleich eine Kupferplatte einführt und beide ausserhalb der Flüssigkeit durch einen Draht zu einem galvanischen Elemente verbindet. Es wird in diesem Falle nur das Eisen oxydirt und wegen der geringeren Oberfläche ist die Reduction erst nach einigen Tagen vollendet. Gegen das Ende der Reaction bildet sich grünes Oxyduloxyd, wie es das Eisenkupferelement auch in reiner Jodkaliumlösung entstehen lässt. Wird in solchem Falle etwas Jodatlösung zugefügt, so wird das Oxyduloxyd sofort zu rothem Oxyd oxydirt. Auch nach diesem Verfahren, welches im Grossen anwendbar ist, tritt weder Jodverlust noch Verunreinigung durch Eisen oder Kupfer ein. — Zinkpulver wirkt Anfangs energischer als Eisenfeile, aber es wird durch Zink allein keine vollständige Reduction erzielt; wohl aber ist diese vollständig, wenn man eine Zinkkupferkette anwendet. Die Eisenkupferkette reducirt auch *Kaliumbromat* vollständig zu Bromür und hier zeigt ebenfalls die Bildung von Oxyduloxyd die letzte Periode der Reaction an. — *Kaliumchlorat* in wässeriger Lösung wird in gleicher Weise durch Schütteln mit Eisenfeile in der Wärme rasch zu Chlorür reducirt und Pellagri glaubt, dass dieses Verhalten in der Analyse Anwendung finden könne. Merkwürdig ist, dass die Eisenkupfer- oder Zinkkupferkette auf Chlorat nur äusserst langsam und unvollständig wirkt. Wird Jod in einer Suspension von Eisenfeile in Kalilauge aufgelöst, so wird die Bildung von Jodat nicht verhindert. Dies erklärt sich aus der oxydirenden Wirkung des Eisenoxydes auf Jodkalium. — Mit Kohlenpulver geschmolzenes käufliches Jodkalium erwies sich stets jodathaltig. Bariumjodat ist namentlich in Gegenwart von Bariumjodür nicht derart unlöslich, dass sich hierauf eine Trennung beider gründen liesse. Ein Schwefelkalium enthaltendes Jodkalium ist als Reagens auf Ozon, salpetrige Säure u. dgl. nicht anwendbar, aber die Lösung wird es nach

einiger Zeit, wenn nämlich das Sulphür sich zu Sulphat oxydiren konnte. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1357.)

**K. Birnbaum** u. **A. Bomasch**, Ueber das *Verhalten der Ammoniumsalze gegen Knochenkohle*. Die Untersuchungen der Vff. haben zu folgenden Resultaten geführt: Einer wässrigen verdünnten Lösung von Ammoniak wird durch Knochenkohle nur wenig Ammoniak entzogen. Auch Ammoniumsalze werden von Knochenkohle in nur geringem Grade absorbirt. Bei der Einwirkung von Knochenkohle auf Ammoniumsalze findet in der Regel eine geringe Zersetzung der letzteren Statt. Diese Zersetzung ist bei den Ammoniumsalzen von mehrbasischen Säuren grösser als bei denen der einbasischen Säuren. Während z. B. das Ammoniumacetat nahezu unzersetzt absorbirt wird, wird dem Ammoniumsulphat Ammoniak entzogen, ein saures Salz wird gebildet. Sind die sauren Salze leicht löslich, so gehen sie unter nur geringer Absorpston durch die Kohlen hindurch. Sind die entstehenden sauren Salze aber schwer löslich (Kaliumammoniumtartrat) oder sind sie im Stande, mit Bestandtheilen der Kohlen unlösliche Verbindungen zu bilden (Ammoniumnatriumphosphat), so erscheinen die Säuren in höherem Grade absorbirt als das Ammoniak. Temperatursteigerung scheint die Absorption der Ammoniumsalze durch die Kohle zu befördern. (Pol. J. **218**. 148.)

## 4. Organische Chemie.

**B. Pawolleck**, *Substitutionsproducte der Citronensäure* und ein Versuch zur Synthese der letzteren. Durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat versuchte Vf. aus Aconitsäure zunächst Monochlorcitronensäure zu gewinnen, in dieser dann durch Behandlung mit einem Reductionsmittel den Austausch des Chlors gegen Wasserstoff zu erzielen und so die Citronensäure oder doch ein ihr Isomeres darzustellen nach folgenden einfachen Reactionen:

$$C_6H_6O_5 + ClHO = C_6H_7ClO_7$$
$$C_6H_7ClO_6 + H_2 = C_6H_8O_7 + ClH.$$

Das Resultat entsprach diesen Erwartungen indess nicht in vollem Umfange. Zuerst berichtet Vf. über seine Versuche zur Darstellung der Aconitsäure, welche, wie er sich überzeugt hat, am besten durch blosses Erhitzen von Citronensäure gelingt. Um dann die Addition der unterchlorigen Säure auszuführen, wurde folgendermassen verfahren: 10 Grm. Aconitsäure in 60 Grm. Wasser gelöst wurden mit kohlensaurem Natrium nicht ganz bis zur völligen Neutralität gesättigt, zu einer Lösung von 3 Grm. unterchloriger Säure in 200 Grm. Wasser unter Abkühlen mit Eis nach und nach hinzugefügt und vor Licht geschützt stehen gelassen. Nach mehreren Stunden war der Geruch nach unterchloriger Säure verschwunden und der auch von Carius bemerkte eigenthümliche, chloroformartige an dessen Stelle getreten; gleichzeitig wurde die Bildung von Kohlensäure constatirt. Nach Entfernung des gelösten Quecksilbers mittels Schwefelwasserstoff wurde der Flüssigkeit die zur Zersetzung des Natriumsalzes nöthige Menge Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und mit Aether die freie Säure ausgezogen. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers krystallisirte eine bedeutende Menge einer Substanz aus, die als unveränderte Aconitsäure erkannt wurde, während der nicht krystallisirende Theil in einer Probe mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht und darauf mit Salpetersäure übersättigt eine reichliche Fällung von Chlorsilber lieferte. In einem zweiten Versuche wurde umgekehrt die unterchlorige Säure der Lösung des aconitsauren Natriums zugefügt, die diesmal schwach alkalisch gemacht war. Es schien weniger Kohlensäure aufzutreten, aber auch die Reaction eine sehr unvollkommene zu sein. In weiteren Versuchen wurde das Concentrationsverhältniss der Flüssigkeiten in verschiedener Weise abgeändert u. kam man schliesslich zu dem Resultate, welches auch allen späteren Additionen zu Grunde gelegt wurde, dass 174 Grm. (das Mol.) Aconitsäure und 55 Grm. unterchloriger Säure auf je ein Liter Wasser verdünnt und wie in dem zweiten Versuch behandelt die reichlichste Ausbeute an chlorhaltiger Säure ergaben. Eine theilweise Zerstörung unter Bildung von Kohlensäure war nie ganz zu vermeiden, sowie dass andererseits stets ein Theil der Aconitsäure der Reaction entging. Der Versuch der Addition an das Bariumsalz der Aconitsäure in der Absicht, durch Zersetzen mit Schwefelsäure direct die freie gechlorte Säure zu erhalten, misslang, denn nach mehrtägigem Stehen war der Geruch nach unterchloriger Säure noch nicht verschwunden, was wohl in der Schwerlöslichkeit genannten Bariumsalzes seinen Grund hat. Der Rückstand des ätherischen Auszuges der Säure wurde lange stehen gelassen; auch über Schwefelsäure trocknete er nur zu einer zähen Masse ein, während lediglich die warzigen Krystalle von Aconitsäure abgeschieden wurden. Schon bei gelinder Wasserbadwärme gab die Säure Chlorwasserstoff ab, mit kohlensaurem Kali neutralisirt und eingedampft wurde Chlorkalium gebildet; ähnlich zersetzte sich das Bariumsalz. Alles Bemühen, die freie Monochlorcitronensäure oder deren Salze rein zu erhalten, scheiterte an der enorm leichten Zersetzbarkeit derselben, so dass Vf. von deren Eliminirung absehen und sich der weiteren Verfolgung ihres Zersetzungsproductes zuwenden musste. Wie also eben erwähnt, wird

das Chlor schon beim Erhitzen mit Wasser unter Abgabe von Chlorwasserstoff partiell gegen Hydroxyl ausgetauscht nach folgender Reaction:

$$C_6H_7ClO_7 + OH_2 = HCl + C_6H_7(OH)O_7$$

und es entsteht die *Oxycitronensäure*, die Vf. denn auch in grösserer Menge dargestellt und eingehender untersucht hat. Leicht und vollständig wird das Chlor an Barium oder Calciumhydroxyd unter Ersatz der Hydroxylgruppe abgegeben. Letzteres wurde vorzugsweise angewendet, weil das Calciumsalz der neuen Säure eine leichte Trennung von dem gleichzeitig gebildeten aconitsauren Calcium gestattet. Das Verfahren war folgendes: Die vom Quecksilber befreite Additionsflüssigkeit wird mit der berechneten Menge Chlorwasserstoff versetzt, abgedampft und mit Aetheralkohol die Säure vom gebildeten Chlornatrium getrennt. Nach Entfernung dieses Lösungsmittels wird die Säure mit Wasser aufgenommen, mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und längere Zeit erhitzt. Der Anfangs sehr voluminöse Niederschlag wird dabei körnig krystallinisch und lässt sich dann gut auswaschen. Es ist hierbei besondere Rücksicht darauf zu nehmen, die Verdünnung vor dem Fällen mit Kalkmilch so gross zu machen, dass sicher alles aconitsaure Calcium in Lösung erhalten wird; denn obwohl dies unter gewöhnlichen Umständen eine gummiartige, zerfliessliche Masse bildet, scheint es doch mit anderen Fällungen krystallinisch niedergerissen zu werden und löst sich dann nur schwer wieder in Wasser auf; auch hat man keine grossen Verluste durch diese so starke Verdünnung zu befürchten, weil das oxycitronensaure Calcium sehr schwer löslich ist. Dieses wird dann mit Schwefelsäure zersetzt, der gebildete Gyps mit Alkohol abgeschieden, die überschüssige Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd genau ausgefällt und nun die freie Säure eingedampft, die in der Regel sehr dunkel gefärbt ist. Das Behandeln mit Thierkohle wurde der dabei unvermeidlichen Verluste wegen vermieden; auch stand hier ein anderes Entfärbungsmittel, das Schwefelblei, zu Gebote u. es wurde deswegen durch Fällen mit essigsaurem Blei das Bleisalz dargestellt und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Es geschah mehrmals, dass sich die so erhaltene Säure noch nicht frei von Aconitsäure erwies, und blieb nur der Weg, diesen ganzen Reinigungsprocess nochmals zu wiederholen. Die Oxycitronensäure konnte man auf keine Weise krystallisirt erhalten. Sie trocknet über Schwefelsäure und unter der Luftpumpe zu einer zähen, immer noch gelblichen Masse ein, die an der Luft zerfliesslich, in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich ist u. einen angenehm sauren Geschmack besitzt. Diese wenig charakteristischen Eigenschaften gestatteten die Analyse nicht mit Sicherheit und musste man sich auf die Darstellung und Untersuchung ihrer Salze beschränken und zwar folgender: Kalium-, Natrium-, Calcium-, Barium-, Cadmium-, Kupfer-, Zinksalz, sowie des Aethyläthers.

Der zweite Theil der vorliegenden Untersuchung bestand in der Aufgabe, das Chloratom der Monochlorcitronsäure durch Wasserstoff zu ersetzen, um so direct zur Citronsäure oder ihren Isomeren zu gelangen, allein die dahinzielenden Versuche hatten nicht den gehofften Erfolg. Man behandelte das Additionsproduct nach der Entfernung des Quecksilbers mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Zink, bis alles Chlor aus der Säure entfernt war, band die neue Säure an Kalk und schied sie aus diesem Salze durch Schwefelsäure ab. Ihre Natur konnte jedoch nicht genauer festgestellt werden. Die analytischen Daten ergaben eine Zusammensetzung zwischen der Citronsäure und der Tricarballylsäure, und obwohl es nicht gelang, beide von einander zu trennen, so hält sich Vf. doch zu der Annahme berechtigt, dass grössere Antheile Citronsäure resp. von deren Isomeren in dem Säuregemenge enthalten gewesen seien. (Ann. Chem. **178**. 150.)

**B. Aronheim**, Eine neue Methode der *Chlorirung von Kohlenwasserstoffen durch Molybdänpentachlorid*. Das Molybdänpentachlorid $MoCl_5$ bewährt sich als ein ausgezeichnetes Chlorirungsmittel und ist nach des Vf's. Ansicht dem bisher angewandten Jod weit vorzuziehen, weil es 1. sehr lebhaft und rasch, 2. sehr gleichförmig von einer Stufe zur anderen chlorirt und 3. aus dem Reactionsproduct weit leichter als das Jod entfernt werden kann. Da die Reduction der Oxyde des Molybdäns zu Metall umständlich und in grösserem Maassstabe nicht gut ausführbar ist, so wurde das erforderliche Pentachlorid durch Erhitzen des gut getrockneten (durch Fällung erhaltenen) Schwefelmolybdäns in trockenem Chlorgase dargestellt, und gleich in derselben Operation durch Destillation im Chlorgase das Product gereinigt. Es wurden auf diese Weise in einer Darstellung leicht etwa 300 Grm. $MoCl_5$ erhalten. Vollkommen wasserfreies *Benzol* (500 Grm.) mit etwa 1 p. c. seines Gewichtes (5 Grm.) $MoCl_5$ versetzt, absorbirte beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler einen kräftigen Chlorstrom so begierig, dass lange Zeit nur Spuren von Chlor dem in Strömen entweichenden Chlorwasserstoffgase beigemengt waren. Am dritten Tage erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer zusammenhängenden, mit Flüssigkeit durchtränkten Krystallmasse. Eine Wägung des durch absorbirte Salzsäure rauchenden Productes ergab eine Gewichtszunahme um ungefähr 2 Aeq. Chlor, wonach die Entstehung eines Dichlorbenzols zu erwarten stand. Nachdem Chlorwasserstoff und $MoCl_5$ durch Waschen mit Ammoniak entfernt waren, zeigte in der That die weitere Untersuchung, dass das Benzol zum weit überwiegenden Theile in Paradichlorbenzol übergegangen war. Unverändertes Benzol

war nicht mehr vorhanden, ebensowenig Monochlorbenzol Durch Abpressen, Schmelzen und Destilliren liess sich leicht etwa $^1/_2$ Kilo reines, blendend weisses Paradichlorbenzol vom Schmelzpunkt 53° und vom Sdp. 172° abscheiden. Aus den Anfangs flüssig gebliebenen Portionen liessen sich wiederholt neue Mengen derselben Krystalle durch Fractioniren und Abkühlen gewinnen. Die verhältnissmässig geringe Menge der restirenden Flüssigkeit verhielt sich bei der Destillation wie ein Gemenge flüssigen Di- und Trichlorbenzols; sie wurde nicht näher untersucht. (Ber. Chem. Ges. 8. 1400.)

**B. Aronheim** u. **G. Dietrich**, Ueber *Chlorirung des Toluols mit* $MoCl_5$ und einige neue gechlorte Toluolderivate. Die in vorstehender Notiz mitgetheilten Versuche veranlassten die Vff. zur Prüfung der Frage, ob bei Chlorirung der Homologen des Benzols durch $MoCl_5$ das Chlor, wie bei Anwendung von Jod (resp. JCl) in den Benzolrest, oder ob es in die Seitenkette des Toluols eintritt. Der Versuch ergab bei der Chlorirung des Toluols mit $MoCl_5$, dass sich hierbei durchaus kein Benzolderivat bildet. Auch zeigt sich hier, wie bei der Chlorirung des Benzols, dass sehr bald, nachdem das erste Aequivalent Chlor aufgenommen worden, kein unveränderter Kohlenwasserstoff mehr vorhanden ist. Folgende Derivate wurden dargestellt: Monochlortoluole, Dichlortoluole und Dichlorbenzoësäuren, Trichlortoluole. (Ber. Chem. Ges. 8. 1401.)

**A. Michaelis** und **H. Lange**, Ueber die Einwirkung von *Phosphorchlorür auf Toluol* und über *Trichlortolylphosphinsäure*. Diese schon früher (C.-Bl. 1875. 406) versuchte Einwirkung ist von den Vff. wiederholt und genauer untersucht worden. Es hat sich ergeben, dass dabei Stilben u. Dibenzyl entstehen. Ausserdem bleibt noch ein zwischen 260 und 275° siedender Antheil übrig, der durch Kochen mit Wasser zersetzt und darauf das Filtrat von dem dabei ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff mit Chlorgas gesättigt wurde. Man erhielt so eine in glänzenden weissen Blättchen krystallisirende Säure von der Formel $C_7H_4Cl_3PO(OH)_2$, die Trichlortolylphosphinsäure. Die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol geht demnach in zweifacher Weise vor sich. Einerseits und zwar überwiegend wird

$$3\,\frac{C_6H_5CH_3}{C_6H_5CH_3} + 2PCl_3 = 3\,\frac{C_6H_5CH_2}{C_6H_5CH_2}\Big| + 6HCl + 2P$$

$$3\,\frac{C_6H_5CH_3}{C_6H_5CH_3} + 4PCl_3 = 3\,\frac{C_6H_5CH}{C_6H_5CH}\Big\| + 12HCl + 4P$$

andererseits tritt auch Ersetzung eines Wasserstoffatomes durch den $PCl_2$-Rest ein:

$$C_7H_8PCl_3 = C_7H_7.PCl_2 + HCl.$$

Es ergiebt diese Reaction also die Homologen des Phosphenylchlorids und damit eine fast endlose Reihe neuer Verbindungen. (Ber. Chem. Ges. 8. 1313.)

**A. Berthsen**, Ueber eine dem *Acediamin entsprechende Base aus α-Toluylsäure*. Vf. hat die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylcyanid entstehenden Producte (C.-Bl. 1875. 469) genauer untersucht und gefunden, dass die neben dem α-Toluylsulphamid entstehende, in Nadeln krystallisirende, bei 197—198° sich zersetzende Verbindung die Zusammensetzung $C_{16}H_{22}N_4S_2O_2$ hat und jedenfalls aus dem Sulphamid durch Einwirkung von $NH_3$ und gleichzeitigem Eintritt von O aus der Luft nach der Gleichung

$$2C_6H_5.CH_2.CS.NH_2 + 2NH_3 + 2O_2 = C_{16}H_{22}N_4S_2O_2 + H_2O$$

entsteht. Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen, langen, spröden Nadeln, aus Wasser in dicken, oft hohlen Prismen; in Aether ist sie kaum, in Alkohol und kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser dagegen leicht löslich. Durch Schwefelsäure und Salzsäure wird sie schon in der Kälte zersetzt. Es scheidet sich Schwefel aus und die Flüssigkeit entwickelt einen intensiven Geruch nach schwefliger Säure. In der salzsauren Lösung entsteht alsdann auf Zusatz von Platinchlorid ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz, dessen Analysen die Formel $(C_8H_{10}N_2,HCl)_2.PtCl_4$ ergaben. Es ist also das Platinsalz einer *neuen Base* $C_8H_{10}N_2$, welcher die Constitution $C_6H_5—CH_2—C\lesssim^{NH}_{NH_2}$ zukommen muss. Die Substanz $C_{16}H_{22}N_4S_2O_2$ ist mithin das schwefligsaure Salz derselben. Vielleicht bildet sich aus dem Sulphamid mit $NH_3$ zunächst das schwefelwasserstoffsaure Salz der Basen, welches dann analog dem Kaliumsulphhydrat sich an der Luft zu Hyposulphit oxydirt. Vf. hat das essigsaure, salzsaure, schwefelsaure Salz, sowie die freie Base dargestellt. Dieselbe scheint zu dem Strecker'schen Acediamin in derselben Beziehung zu stehen wie die α-Toluylsäure (Phenylessigsäure) zur Essigsäure; sie dürfte daher vorläufig als *Phenylacediamin* bezeichnet werden. (Ber. Chem. Ges. 8. 1319.)

**A. Michaelis**, Ueber *aromatische Arsenverbindungen*. Durch Erhitzen von Arsenchlorid mit Quecksilberdiphenyl erhielt Vf. einen festen krystallinischen Körper und eine leicht davon zu trennende Flüssigkeit. Letztere lieferte bei fractionirter Destillation eine bei 249° siedende Flüssigkeit und wenig eines weissen festen in Wasser nicht löslichen Körpers. Die Flüssigkeit ergab sich als *Phenylarsenchlorid*, $AsCl_2C_6H_5$, farblos, das Licht stark brechend, von unangenehmem Geruche. Der andere weisse Körper ist noch nicht unter-

sucht. Er ist wahrscheinlich Diphenylarsenchlorid, also eine Verbindung, aus welcher sich die Phenylderivate des Kakodyls erhalten liessen. Der oben erwähnte feste Körper gab an Wasser eine Quecksilberverbindung ab, so dass sich also hiernach $HgCl_2$ gebildet haben kann: $Hg(C_6H_5)_2 + 2AsCl_3 = HgCl_2 + 2AsCl_2C_6H_5$.
Das Phenylarsenchlorid eröffnet die Aussicht auf neue Reihen von Verbindungen, welche denen des Phosphenylchlorids analog sein werden u. deren Untersuchung Vf. sich zunächst noch reserviren möchte. Zugleich ist auch durch diese Reaction die Aussicht eröffnet, das Phenyl mit Antimon, Wismuth, Bor, Titan etc. zu verbinden. (Ber. Chem. Ges. 8. 1316.)

**B. Aronheim,** Einwirkung von *Natriumamalgam auf Benzylchlorid.* In der Absicht, auf diesem Wege zur Darstellung von Quecksilberbenzyl zu gelangen, liess Vf. Natriumamalgam auf Benzylchlorid einwirken. Obgleich Dreher und Otto dies vergeblich versucht hatten, hoffte er unter veränderten Bedingungen dieses Ziel zu erreichen. Erhitzt man jedoch Benzylchlorid mit einproc. Natriumamalgam auf 110—120° längere Zeit im Oelbade, so entweichen Salzsäuredämpfe, und das Reactionsproduct enthält neben unverändertem Benzylchlorid Stilben und hochsiedende Oele, die bei 300° zu sieden beginnen und sich frei von Quecksilber erweisen. Das Stilben wurde an der charakteristischen Form seiner lanzettförmig zugespitzten, zolllangen Nadeln, dem Schmelzpunkt (120°) und an der Bildung des in Aether schwer löslichen Bromids erkannt. Es lässt sich indess auf diese Weise schwerlich mehr als ein Product des angewandten Benzylchlorids in Stilben verwandeln, und es scheint dabei die Menge des angewandten Natriumamalgams ohne Einfluss zu sein; nur ist man gezwungen, kleine Mengen desselben von Zeit zu Zeit nachzufügen, um die Reaction zu beschleunigen. Es zeigt sich nämlich, dass durch secundäre Zersetzung das HCl ein Theil des Amalgams unter Bildung von Chlornatrium zersetzt wird. Beim Versuche, die Reaction soweit zu treiben, dass kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, hinterbleibt im Kolben ein zähes Pech, aus welchem kein charakteristischer Körper durch Destillation oder Extraction zu isoliren ist. So interessant auch die Erscheinung sein mag, dass eine Chlorwasserstoffentwicklung durch Natriumamalgam erzeugt werden kann, so ist doch der tiefere Einblick in den Verlauf der Reaction durch die Bildung der unerquicklichen Nebenproducte zu sehr erschwert, um jetzt eine Erklärung des Vorganges zu versuchen. (Ber. Chem. Ges. 8. 1406.)

**Lloyd,** Darstellung von *Monobromcampher.* Hierzu giebt Vf. folgende Vorschrift: In eine tubulirte, etwa 4 Lit. haltende Retorte bringt man 4,0924 Hektogrm. Campherpulver und giesst darauf portionenweise 2,3385 Hektogrm. Brom unter Umschütteln nach jedem Zusatze von Brom. Es werden 2,9232 Hektogrm. warmes destillirtes Wasser zugefügt und die Retorte wird dann auf ein Sandbad gestellt, so dass ihr Hals in einen Schornstein oder in die offene Luft führt, damit die Bromwasserstoffsäure entweichen kann. Nun wird zum Sieden erhitzt, bis das Wasser ausgetrieben ist, was etwa 2 Stunden dauert, der Retorteninhalt ist ziemlich klar, dunkel bernsteingelb, das Kochen erfolgt unter starkem Spritzen und Stossen. Man lässt nun etwas erkalten, giesst den Inhalt in eine Porcellanschale, rührt mit 4,6771 Hektogrm. warmem Alkohol durch u. stellt 12 Stunden zum Krystallisiren an einen kühlen Ort. Die Krystallmasse wird von der Mutterlauge durch Filtriren getrennt und durch Umkrystallisiren aus 4,6771 Hektogrm. heissem Alkohol gereinigt, bis die Krystalle farblos sind. (Amer. Journ. of Pharm. [4] 5. 165; Arch. Pharm. [3] 7. 452.)

**Gault,** Darstellung von *Monobromcampher.* Man lässt in einem feinen Strahle und unter häufigem Schwenken so viel Brom auf gepulverten Campher fliessen, der sich in einer geräumigen Retorte befindet, bis derselbe aufgelöst ist. So entsteht zunächst Dibromcampher. Der Hals der Retorte ist mit einem langen und weiten Abzugsrohre versehen, das in eine Sodalösung taucht. Man erhitzt die Retorte im Wasserbade, alsbald entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und die dunkelbraune Flüssigkeit wird bernsteinfarbig. Man giesst sie alsdann in kochendes Wasser und lässt eine Zeit lang sieden, wodurch noch Brom und Bromwasserstoff verflüchtigt werden. Die Masse ist jetzt fast farblos, durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol wird sie völlig entfärbt und stellt nun reinen Monobromcampher dar. Wenn die Zersetzung des Dibromcamphers, wie dies früher von Maisch vorgeschrieben wurde, in höherer Temperatur geschieht als der des Wasserbades, so bildet sich nebenbei in nicht unbeträchtlicher Menge ein öliger Körper, eine Verbindung von Monobromcampher mit Bromwasserstoff. Wird derselbe auf 200—220° erhitzt, so entwickelt sich Bromwasserstoff; aus der rückständigen schwarzen viscosen Masse lässt sich mit Alkohol Monobromcampher ausziehen. (The Pharm. Journ. and Transact.; Arch. Pharm. [3] 7. 452.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**M. Traube,** Ueber das *Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien.* Vf. wendet sich in dieser Abhandlung namentlich gegen die von Brefeld (C.-Bl. 1875. 359) gegen ihn erhobenen Angriffe, indem er dieselben widerlegt und darthut, dass die Ergebnisse seiner früheren Untersuchungen durch die Einwendungen Brefeld's in keiner Weise

erschüttert werden können. Namentlich sind es folgende von Brefeld angegriffene Punkte, auf die er sich einlässt: 1. Die Behauptung B's, man könne kein sauerstofffreies Medium herstellen; 2. die Frage, ob sich die Hefe in sauerstofffreien Medien vermehren kann; 3. der Satz Traube's, dass die entwickelte Hefe sich bei Ausschluss der Luft auf Kosten der Eiweissstoffe zu vermehren vermag; und 4. seine experimentell begründete Behauptung: Hefekeime entwickeln sich (im Gegensatz zu ausgebildeter Hefe) ohne freien Sauerstoff selbst in dem ihrer Entwickelung günstigsten Medium, in Traubensaft, nicht. Ferner wendet sich Vf. noch gegen Pasteur (vgl. C.-Bl. 1875. 185), welcher zwar in Bezug auf die Vermehrung der Hefe in sauerstofffreien Medien mit ihm übereinstimmt, dagegen eine vollständige Vergährung des Zuckers annimmt, was seinen Beobachtungen widerspricht. Vf. hatte nämlich gefunden, dass eine geringe Hefeaussaat in passenden Nährlösungen sich bei Ausschluss des Sauerstoffs nicht so stark vermehrt und früher abstirbt, wie bei Zutritt desselben, und dass in Folge dessen der Zucker im ersteren Falle nur bis zum Drittheil oder zur Hälfte vergährt, während er im letzteren Falle bekanntlich vollständig zersetzt wird. Pasteur erklärt diesen Widerspruch dadurch, dass er zu seinen jüngsten Versuchen die (von ihm zuerst hergestellte) bakterienfreie Hefe angewandt hat, während die gewöhnliche von Tr. benutzte Bierhefe bekanntlich Bakterien enthält, die bei Ausschluss der Luft die Entwickelung der Hefe beinträchtigen. Dieser Vorwurf ist um so schwerer zu widerlegen, als Pasteur sein Verfahren, bakterienfreie Hefe herzustellen, bis jetzt nicht veröffentlicht hat. Wenn es indess dem Vf. möglich sein wird, seine unterbrochenen Untersuchungen wiederaufzunehmen, so beabsichtigt er sich eine Probe solcher Hefe von Pasteur zu erbitten, um seine Versuche auch nach dieser Seite hin zu ergänzen.

Schliesslich führt Vf. noch einen bereits vor $1^1/_2$ Jahren gemachten Versuch an, durch den er ermitteln wollte, wieviel reine Zuckerlösung von einer bestimmten (minimalen) Hefenmenge bei Abwesenheit aller sonstigen Nährstoffe und allen Sauerstoffes, zersetzt werde. Dieser Versuch ergab, dass eine sehr geringe Menge Hefe unter völliger Ausschliessung des Sauerstoffes und aller zu ihrer Ernährung nothwendigen Eiweisskörper, also unter den denkbar ungünstigsten Bedingungen der Athmung und Ernährung und ohne sichtbare Vermehrung verhältnissmäsig so enorme Mengen Zucker zersetzen kann, ohne selbst nach 5 Wochen am Ende ihrer Wirksamkeit angelangt zu sein. Dieses Resultat ist mit der Hypothese Pasteur's, dass die Wirkung der Hefe an deren Vermehrung geknüpft sei, wohl kaum vereinbar. — Ferner soll nach Pasteur die Hefe bei Ausschluss der Luft den zu ihrer Vermehrung nöthigen Sauerstoff aus dem Zucker entnehmen und das die Ursache seines Zerfalles sein. Nun betrug das Trockengewicht der Hefe in dem angegebenen Versuche (incl. aller Aschenbestandtheile) ca. 0,7 Mgrm., der Sauerstoffgehalt des zersetzten Zuckers dagegen nahe 200 Mgrmm. Nicht den hundertsten Theil davon konnte sich die Hefe angeeignet haben, denn er hätte hingereicht, sie vollständig zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen. Er ist also nicht der geringste Grund vorhanden, einen Zusammenhang zwischen der Zersetzung des Zuckers und dem zum Wachsthum der Hefe angeblich nöthigen Sauerstoffverbrauch vorauszusetzen. Die einfachste Annahme ist, dass die Gährung des Zuckers, unabhängig von allen Lebensprocessen, bewirkt wird durch eine in der Hefe enthaltene, bestimmte chemische Verbindung von beträchtlicher Dauerhaftigkeit der Zusammensetzung, da sie selbst nach 34 Tagen noch wirksam war. (Ber. Chem. Ges. 8. 1384.)

**A. Cossa**, Ueber das Vorkommen von *Leucin im Safte der Wickenkeime*. Vf. bestätigt die Angabe von Gorup-Besanez, dass im Wickensafte neben Asparagin auch Leucin enthalten sei. Bezüglich der $^1/_2$-Mtr. lang gewordenen, im Lichte gewachsenen Wicken bestätigt Vf. ferner die Angabe von Mercadante, dass das Asparagin in Bernsteinsäure und Aepfelsäure übergeführt sei. (Gazz. Chim. 5. 314; Ber. Chem. Ges. 8. 1357.)

**A. Oglialoro**, Ueber *Cubebenöl*. 50 Kgrm. Cubeben, im Dampfstrome extrahirt, gaben etwa 2 Lit. rohen Oeles, welches systematisch und theilweise im Vacuum fractionirt zu folgenden Oelen führte: 1. Eine geringe Menge eines Terebens $C_{10}H_{16}$, bei 158—163° siedend und für 100 Mmtr. um 35,5 nach links drehend. 2. Ein Sesquitereben $C_{15}H_{24}$, bei 264—265° siedend, links drehend (44,3° für 100 Mmtr.) u. vom spec. Gew. 0,9289 bei 0°. Das damit erhaltene Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}2HCl$, krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt gegen 118° und es kann daraus durch Erhitzen mit Wasser auf 170—180° der ursprüngliche Kohlenwasserstoff wieder unverändert abgeschieden werden. 3. Ein bei 262—263° siedender Kohlenwasserstoff von weit geringerem Drehungsvermögen als der vorgehende, wahrscheinlich ebenfalls $C_{15}H_{24}$, verbindet sich aber nicht mit Salzsäure und konnte deshalb nicht ganz rein erhalten werden. (Ber. Chem. Ges. 8. 1357.)

## 7. Analytische Chemie.

**H. W. Vogel**, Ueber die *Absorptionsspectren verschiedener Farbstoffe*, sowie über Anwendung derselben zur Entdeckung von Verfälschungen. (Ber. Chem. Ges. 8. 1246.)

## 8. Technische Chemie.

**F. Reiser**, Der *Hohofenbetrieb* unter Anwendung gasförmigen Brennstoffes. (Polyt. Journ. 218. 176.)

**W. F. Gintl**, Die *Zündhölzchen* auf der Wiener Weltausstellung 1873. Nach dem officiellen Ausstellungsberichte: Die Zündwaaren und Explosivstoffe. (Pol. J. 218. 169.)

---

# Versuche über den Einfluss von Arsenikbeigabe auf die Ausnutzung des Futters, sowie auf den Stickstoffumsatz auf der Versuchsstation Proskau.

In Gemeinschaft mit den Assistenten
M. Schrodt, R. Pott und O. Kellner,
ausgeführt von
H. Weiske.

Im Anschlusse an die Versuche über Futterausnutzung u. Stickstoffumsatz bei Schafen nach der Schur sollte jetzt weiter geprüft werden, ob, event. nach welcher Richtung eine Beigabe von arseniger Säure zum Futter auf die Verdaulichkeit desselben, resp. auf den Stickstoffumsatz im Körper von Einfluss ist.

Bekannt ist die Thatsache, dass Menschen in einzelnen Gegenden kleine Dosen arseniger Säure zu sich nehmen und dass deren Genuss, sofern er regelmässig erfolgt, meist eine Vermehrung des Lebendgewichtes, die sich in einer gewissen Wohlbeleibtheit und Formenabrundung dem Auge sichtbar macht, mit sich zu bringen pflegt. So berichten Tschudi, Schäfer, Craig Maclagan u. A. über Arsenikesser in Niederösterreich und Steyermark und versichern, dass dieselben ihren Zweck, entweder wohlbeleibt zu werden, oder die Respiration beim Bergsteigen zu erleichtern, in Folge des regelmässigen Genusses von arseniger Säure sehr schnell u. gut erreichen. Nach Tschudi fangen diese Arsenikesser mit dem Genusse von ca. $^1/_2$ Gran Arsenik an und bringen es durch allmälige Steigerung bis zu 4,0 Gran pro Tag, so dass z. B. in einem Falle ein solcher Bergsteiger im Laufe von 35 Jahren ca. 600 Grm. Arsenik in fester Form zu sich genommen hatte.

Als weiterer Beleg für die relative Unschädlichkeit eines geringen Arsenikgenusses kann ferner angeführt werden, dass in Cumberland das Wasser eines über Arsenikerze fliessenden Flüsschens, welches nachweislich Arsenik gelöst enthält, sowohl von Menschen als auch vom Vieh consumirt wird, ohne dass nachtheilige Folgen dadurch bemerkbar werden*.

Auch an einzelne Hausthiere, insbesondere an Pferde, wird bisweilen Arsenik in kleinen Dosen verabreicht, um ihnen dadurch ein volleres und besseres Aussehen zu verleihen. Sp weist u. A. W. Kopitz (Preuss. Annal. d. Landw. 1872. 601) darauf hin, dass Pferde, denen kleine Arsenikbeigaben zum Futter verabreicht werden, ein wohlgenährteres und besseres Aussehen erlangen, dass nach Aussetzen der Arsenikbeigabe sich indess gewöhnlich nachtheilige Folgen einstellen, und die betreffenden Thiere sehr abmagern. Letzterer Umstand pflegt wohl bei allen Individuen, welche sich bereits seit längerer Zeit an den Genuss von Arsenik gewöhnt haben, einzutreten. Ferner theilt W. Körte mit, dass er längere Zeit an 24 Stück Mastochsen pro Tag und Stück Anfangs 1 Gran und schliesslich 6 Gran Arsenik mit gutem Erfolge verabreicht habe; eine allmälige Steigerung der Arsenikbeigabe war

---

* Nur Fische und Enten vertragen dieses Wasser nicht.

zur Erhaltung, resp. Vermehrung der Fresslust, welche anderenfalls nachliess, nothwendig. Nachtheilige Folgen traten nach dem Genusse des Fleisches dieser Thiere nicht auf.

Selbst bei übrigens quantitativ und qualitativ ganz gleicher Nahrung tritt nach Aufnahme geringer Dosen von arseniger Säure meist eine nicht unbeträchtliche Erhöhung des Lebendgewichtes ein. So beobachtete E. Kopp (Jahresberichte der Anatomie und Physiologie von Henle, Keferstein und Meissner 1860. 404), während er mit arseniger Säure arbeitete, an sich eine rasche Körpergewichtszunahme, die nach 2 Monaten 20 Pfd. betrug. In seinen festen und flüssigen Excrementen vermochte er während dieser Zeit stets arsenige Säure nachzuweisen; als jedoch die Arbeiten mit dem Arsenik beendet waren, sank das Körpergewicht innerhalb 9 bis 10 Wochen wieder auf die ursprüngliche Höhe herab.

Die Vermehrung des Lebendgewichtes nach Zusatz kleiner Arsenmengen bei Aufnahme von qualitativ und quantitativ stets gleicher Nahrung kann aus mehrfachen Gründen entstehen. Einestheils ist es möglich, dass dieselbe der Hauptsache nach durch Wasseransatz verursacht wird, anderentheils liegt aber auch die Vermuthung nahe, dass die Beigabe kleiner Arsenquantitäten eine bessere Ausnutzung der Nahrung oder eine Verlangsamung des ganzen Stoffwechsels mit sich bringt und dadurch Ansatz von Fleisch und Fett im Körper hervorruft.

Zu letzterer Annahme führen u. A. die Versuche von Schmidt und Stürzwage (Jahresber. der Anat. und Physiol. von Henle, Keferstein u. Meissner 1856. 404), welche mit Hühnern, Tauben und Katzen angestellt wurden. Dieselben ergaben, dass nach Injection von arseniger Säure eine nicht unwesentliche Verminderung des $CO_2$-Gehaltes in der Respirationsluft eintrat. Bei den Versuchen mit Katzen zeigte sich ausserdem auch eine Verminderung der Harnstoffausscheidung, welche indess wohl auch daher rühren konnte, dass die Versuchsthiere in Folge Erbrechens eine geringere Menge Stickstoff in der Nahrung aufgenommen hatten. Obige Forscher schliessen aus ihren Versuchen, dass die arsenige Säure in ähnlicher Weise den Verbrennungsprocess im thierischen Körper verlangsamt, wie sie überhaupt Verwesungs- und Gährungsprocessen hindernd entgegenwirkt. Aehnlicher Ansicht sind E. Rohn, sowie A. Cunze (Ztschr. für rationelle Medicin **28**. 33). Versuche, welche Letzterer mit Kaninchen unter Beigabe kleiner Dosen arseniger Säure ausführte, liessen eine dauernde Herabsetzung der Körpertemperatur erkennen; letztere stieg wieder, sobald der Arsenikgenuss ausgesetzt wurde. R. Böhm (Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **2**. 89), welcher gleichfalls über die physiologische Wirkung der arsenigen Säure Untersuchungen anstellte, findet, dass letztere, in das Blut von Säugethieren injicirt, enormes Sinken des Blutdruckes mit Pulsverlangsamung hervorruft.

Entgegen den Versuchen von Schmidt und Stürzwage konnten Fokker bei Kaninchen, sowie v. Böck (Ztschr. f. Biolog. **7**. 418) bei einem Hunde nach Genuss von arseniger Säure eine Verminderung des Harnstoffes, resp. der Stickstoffausscheidung nicht constatiren und kommen zu dem Resultate, dass bei den von ihnen verabreichten Dosen die arsenige Säure auf die Stickstoffausscheidung und den Eiweissumsatz keinen wesentlichen Einfluss ausübt.

Die Entscheidung der Frage, nach welcher Richtung hin die arsenige Säure auf den thierischen Organismus einwirkt und weshalb nach ihrem Genusse meist eine so bedeutende Körpergewichtszunahme stattfindet, kann somit als endgültig gelöst noch nicht angesehen werden, weshalb von mir auf hiesigem Institute nochmals möglichst exacte Versuche über einen etwaigen Einfluss der arsenigen Säure auf den Stickstoffumsatz im Körper, sowie auf Verdaulichkeit des Futters angestellt und in Verbindung mit M. Schrodt, Dr. R. Pott und Dr. O. Kellner durchgeführt wurden.

Als Versuchsthiere dienten dieselben 2 Hammel, mit welchen kurz zuvor die Untersuchungen über den Einfluss des Scheerens auf den Stickstoffumsatz im Körper und auf die Verdaulichkeit des Futters ausgeführt worden waren. Unmittelbar nach Schluss des eben erwähnten Versuches wurde unter Verabreichung von demselben Futter, nämlich 1000 Grm. lufttr. Wiesenheu, 250 Grm. lufttr. Gerstenschrot und 5 Grm. Kochsalz mit der Verabreichung kleiner Dosen arseniger Säure begonnen. Da bei dem vorhergehenden Versuche vom 16. bis 28. Juni die Verdaulichkeit obiger Futtermischung, sowie der bei dieser Fütterung stattfindende Stickstoffumsatz bereits festgestellt worden war, so konnten die hierbei gewonnenen Zahlen sofort wieder zu einem Vergleiche der Verdaulichkeit desselben Futters und des Stickstoffumsatzes bei derselben Fütterung jedoch unter Beigabe von arseniger Säure verwendet werden.

Die arsenige Säure wurde als wässerige Lösung von bekannter Concentration in Vorrath gehalten, die erforderlichen Quantitäten in einer Bürette abgemessen und den Versuchsthieren mittels eines kleinen Gläschens unter Nachspülen desselben mit destillirtem Wasser in 3 Portionen früh, Mittags und gegen Abend eingegeben, was sich leicht und ohne jeglichen Verlust durchführen liess. Am 1. Versuchstage, den 29. Juni, erhielt jeder der Hammel zunächst nur 0,005 Grm. arsenige Säure; allmälig wurden diese Dosen jedoch gesteigert, so dass sie am Schlusse des Versuches bei Hammel I nach 20 Tagen auf 0,18 Grm. und bei Hammel II nach 16 Tagen auch auf 0,10 Grm. angestiegen waren. Hiermit war bei beiden Thieren sichtlich das Maximum erreicht, welches sie ohne allen Nachtheil ertragen konnten; bei Verabreichung einer noch etwas grösseren Quantität stellte sich verringerte Fresslust ein, welche zur Folge hatte, dass beide Versuchsthiere nicht unerhebliche Futterreste übrig liessen, weshalb der Versuch jetzt abgebrochen und als beendet angesehen werden musste.

Beide Hammel verzehrten das ihnen täglich zugewogene Futterquantum während der eigentlichen Versuchsdauer stets vollständig, wiewohl an einzelnen Tagen mit sichtlich verringerter Fresslust. Während der gesammten Versuchszeit, also bei Hammel I vom 29. Juni bis zum 19. Juli und bei Hammel II vom 29. Juni bis zum 15. Juli, wurde der innerhalb 24 Stunden entleerte Harn eines jeden Thieres mittels Harntrichter, vom 8. bis zum 15., resp. 19. Juli ausserdem die Fäces mittels Kothbeutel gesammelt und mit ihnen genau wie in den vorhergehenden Versuchen verfahren.

Alle weiteren Angaben über die tägliche Aufnahme von arseniger Säure, über Wasserconsum, sowie über Ausscheidung von Harn, N etc. finden sich in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

| Datum | Arsengabe pro Tag u. Stück Grm. | Lebendgewicht | Wasserquantum Grm. | Harnmenge Grm. | Harnmenge C.-C. | Spec. Gewicht | Stickstoff Grm. | Lebendgewicht | Wasserquantum Grm. | Harnmenge Grm. | Harnmenge C.-C. | Spec. Gewicht | Stickstoff Grm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Hammel I. | | | | | | | Hammel II. | | | | | |
| 29. Juni | 0,005 | 93,0 Kl. | 2210 | 1218,8 | 1172 | 1,039 | 10,68 | 93,0 Kl. | 2630 | 797,0 | 767 | 1,053 | 10,48 |
| 30. „ | 0,01 | 94,0 | 2400 | 1208,4 | 1161 | 1,041 | 11,08 | 94,0 | 2260 | 751,8 | 728 | 1,033 | — |
| 1. Juli | „ | 95,0 | 2200 | 1240,6 | 1194 | 1,039 | 12,10 | 95,0 | 1510 | 1236,0 | 1185 | 1,043 | 12,63 |
| 2. „ | „ | 94,5 | 2240 | 1184,1 | 1138 | 1,041 | 11,70 | 94,5 | 2430 | 1274,7 | 1216 | 1,048 | — |
| 3. „ | „ | 94,5 | 2430 | 1558,3 | 1514 | 1,029 | 10,65 | 94,5 | 2680 | 1410,9 | 1361 | 1,037 | 12,07 |
| 4. „ | „ | 94,5 | 2580 | 1252,4 | 1205 | 1,039 | 10,26 | 94,0 | 3280 | 2402,1 | 2355 | 1,020 | 11,92 |
| 5. „ | „ | 96,5 | 3050 | 962,4 | 929 | 1,036 | 10,50 | 93,0 | 3670 | 2668,9 | 2627 | 1,016 | 11,81 |
| 6. „ | 0,02 | 96,5 | 2970 | 1292,2 | 1247 | 1,036 | 10,63 | 93,0 | 3750 | 2300,2 | 2251 | 1,022 | 11,42 |
| 7. „ | „ | 96,5 | 2530 | 1105,7 | 1061 | 1,042 | 10,45 | 93,5 | 3660 | 2461,4 | 2417 | 1,018 | 11,50 |
| 8. „ | 0,04 | 97,5 | 3400 | 1381,5 | 1340 | 1,031 | 10,73 | 93,5 | 3750 | 2099,9 | 2059 | 1,019 | 11,46 |
| 9. „ | „ | 97,5 | 2620 | 1103,3 | 1060 | 1,041 | 9,95 | 95,0 | 3780 | 2645,9 | 2554 | 1,036 | 10,57 |
| 10. „ | 0,06 | 98,0 | 2880 | 1025,3 | 987 | 1,038 | 10,85 | 95,0 | 3800 | 2166,7 | 2125 | 1,019 | 10,50 |
| 11. „ | „ | 97,5 | 2720 | 1536,5 | 1489 | 1,032 | 10,82 | 97,0 | 3800 | 1654,5 | 1612 | 1,026 | 10,14 |
| 12. „ | 0,08 | 98,5 | 3220 | 1285,5 | 1247 | 1,031 | 11,02 | 97,5 | 3100 | 1512,2 | 1472 | 1,027 | 10,54 |
| 13. „ | „ | 99,0 | 2770 | 1187,7 | 1138 | 1,044 | 11,40 | 96,5 | 3720 | 1555,1 | 1514 | 1,027 | 9,68 |
| 14. „ | 0,10 | 99,0 | 3180 | 1413,9 | 1371 | 1,031 | 11,23 | 97,5 | 2940 | 1257,2 | 1222 | 1,029 | 10,38 |
| 15. „ | 0,12 | 99,5 | 3280 | 1333,3 | 1290 | 1,033 | 11,63 | — | 3556 | 1841,6 | 1794 | 1,026 | 10,47 |
| 16. „ | 0,14 | 99,0 | 2920 | 1503,5 | 1457 | 1,032 | 11,33 | | | | | | |
| 17. „ | 0,16 | 98,5 | 2450 | 1724,4 | 1678 | 1,028 | 11,53 | | | | | | |
| 18. „ | 0,18 | 99,0 | 3100 | 1016,7 | 980 | 1,037 | 9,75 | | | | | | |
| Mittel: | — | — | 2958 | 1319,2 | 1276 | 1,034 | 10,93 | | | | | | |

Die in der Tabelle unten angeführten Mittelwerthe sind unter Berücksichtigung der Zahlen vom 8. bis zum 14., resp. 18. Juli, also von denjenigen Tagen ab, an welchen das Sammeln der Fäces begann und die Thiere überhaupt grössere Arsenikdosen erhielten, gewonnen worden. Sie zeigen uns bei einem Vergleiche mit denjenigen Werthen, welche bei genau derselben Fütterung aber ohne Arsenbeigabe erhalten worden waren, dass in Folge der Arsenbeigabe bei beiden Thieren ein grösserer Wasserconsum stattfand und anderentheils die Stickstoffausscheidung im Harne eine Verminderung erfahren hatte.

Der besseren Uebersicht wegen sind die Durchschnittszahlen beider Fütterungsperioden in nachstehender Tabelle nochmals zusammengestellt:

| | Hammel I. | | | Hammel II. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Wasserconsum Grm. | Harnmenge C.-C. | Stickstoff Grm. | Wasserconsum Grm. | Harnmenge C.-C. | Stickstoff Grm. |
| Fütterung ohne Arsenbeigabe | 2152 | 877 | 11,68 | 2934 | 1877 | 11,66 |
| Fütterung mit Arsenbeigabe | 2958 | 1276 | 10,93 | 3556 | 1794 | 10,47 |

Das Lebendgewicht der beiden Thiere, welches bei derselben Fütterung früher nahezu constant geblieben war, hatte sich bei Hammel I innerhalb 20 Tagen um 6 Pfd. und bei Hammel II innerhalb 16 Tagen um 4,5 Pfd. erhöht. Suchen wir jetzt weiter festzustellen, in welchem Maasse das Futter in dieser Periode verdaut wurde.

Die Trockensubstanzbestimmungen der Futtermittel ergaben im Durchschnitte für Wiesenheu 92,37 p. c. und für Gerstenschrot 90,95 p. c., wonach sich folgende Aufnahme an Nährstoffen pro Tag berechnet:

| Trockensubstanz | Org. Subst. | Protein | Aetherext. | Rohfaser | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. |
| 923,7 Gr. Heu: | 845,92 | 110,84 | 42,58 | 264,55 | 427,95 | 77,78 |
| 227,4 „ Schrot: | 220,37 | 23,88 | 6,77 | 8,94 | 180,78 | 7,03 |
| Summa: | 1066,29 | 134,72 | 49,35 | 273,49 | 608,73 | 84,81 |

Dagegen hatten die beiden Versuchsthiere folgende Fäcesmengen ausgeschieden:

| Datum | Hammel I. frisch | lufttrocken | trocken | Hammel II. frisch | lufttrocken | trocken |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. |
| 8. Juni | 1769,21 | 463,18 | 430,99 | 1189,41 | 394,66 | 367,63 |
| | 1588,61 | 427,34 | 394,65 | 1472,41 | 488,10 | 451,49 |
| | 1467,30 | 444,30 | 416,62 | 1365,91 | 409,77 | 393,63 |
| | 1312,27 | 377,27 | 354,79 | 1251,57 | 410,51 | 379,39 |
| | 1574,40 | 451,54 | 431,90 | 1609,75 | 476,00 | 447,15 |
| | 1510,50 | 469,77 | 451,64 | 1085,50 | 332,81 | 316,50 |
| | 1525,97 | 481,60 | 459,30 | 1333,61 | 401,68 | 385,97 |
| | 1509,71 | 492,62 | 472,62 | 9308,16 | 2913,53 | 2741,76 |
| | 1458,51 | 483,35 | 458,41 | 1329,74 | 416,22 | 391,68 |
| | 1609,02 | 474,34 | 454,80 | | | |
| | 1334,53 | 433,86 | 414,38 | | | |
| Summa: | 16660,03 | 4999,17 | 4740,10 | | | |
| pr. Tag: | 1514,55 | 454,47 | 430,92 | | | |

Diese Fäces hatten im wasserfreien Zustande nachstehende Zusammensetzung:

| | Hammel I. | Hammel II. |
|---|---|---|
| Proteïn | 11,88 p. c. | 12,19 p. c. |
| Aetherextr. | 4,29 | 4,50 |
| Rohfaser | 25,25 | 25,22 |
| N-fr. Extr. | 43,50 | 42,82 |
| Asche | 15,08 | 15,27 |
| | 100,00 | 100,00 |

Hiernach berechnet sich die tägliche Durchschnittsaufnahme und Ausgabe der beiden Hammel wie folgt:

Hammel I.

| Aufgenommen, resp. ausgeschieden | Org. Subst. | Proteïn | Aetherextract | Rohfaser | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Im Futt.: | 1066,29 Gr. | 134,72 Gr. | 49,35 Gr. | 273,49 Gr. | 608,73 Gr. | 84,81 Gr. |
| i. d. Fäc.: | 365,94 | 51,19 | 18,49 | 108,81 | 187,45 | 64,98 |
| Verdaut | 700,35 Gr. | 83,53 Gr. | 30,86 Gr. | 164,68 Gr. | 421,28 Gr. | 19,83 Gr. |
| „ | 65,68 p. c. | 62,00 p. c. | 62,53 p. c. | 60,21 p. c. | 69,21 p. c. | 23,38 p. c. |

Hammel II.

| Aufgenommen, resp. ausgeschieden | Org. Subst. | Proteïn | Aetherextr. | Rohfaser | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Im Futt.: | 1066,29 Gr. | 134,72 Gr. | 49,35 Gr. | 273,49 Gr. | 608,73 Gr. | 84,81 Gr. |
| i. d. Fäc.: | 331,87 | 47,75 | 17,63 | 98,78 | 167,71 | 59,81 |
| Verdaut | 734,42 Gr. | 86,97 Gr. | 31,72 Gr. | 174,71 Gr. | 441,02 Gr. | 25,00 Gr. |
| „ | 68,88 p. c. | 64,56 p. c. | 64,28 p. c. | 63,88 p. c. | 74,45 p. c. | 29,48 p. c |

Im Durchschnitte waren demnach von Hammel I und II verdaut worden:

| Fütterung. | Org. Subst. | Proteïn. | Aetherextr. | Rohfaser. | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ohne Arsen: | 63,69 p. c. | 60,06 p. c. | 60,41 p. c. | 55,43 p. c. | 68,39 p. c. | 25,51 p. c |
| mit Arsen: | 67,28 | 63,28 | 63,41 | 62,05 | 71,83 | 26,43 |

Obige Zahlen zeigen uns sehr deutlich, dass ein und dieselbe Futtermischung bei Verabreichung kleiner Mengen arseniger Säure besser verdaut wird, als ohne dieselbe; und zwar beträgt das Plus auf Seite der Arsenbeigabe für:

| Org. Subst. | Proteïn | Aetherextr. | Rohfaser | N-fr. Extr. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|
| +3,59 p. c. | +3,22 p. c. | +3,00 p. c. | +6,62 p. c. | +3,44 p. c. | +0,92 p. c. |

Mit Zuhülfenahme obiger Zahlen lässt sich schliesslich die Gesammtaufnahme und Ausgabe an Stickstoff während der Arsenikfütterung für beide Hammel berechnen, welche sich folgendermaassen gestaltet:

| Stickstoff pro Tag | Hammel I. | Hammel II. |
|---|---|---|
| aufgenommen im Futter: | 21,56 Grm. | 21,56 Grm. |
| ausgegeben in den Fäces: | 8,19 Grm. | 7,64 Grm. |
| „ im Harn: | 10,93 „ | 10,47 „ |
| angesetzt als Wolle: | 0,78 „ | 0,78 „ |
| „ „ Fleisch: | 1,66 „ | 2,67 „ |
| | 21,56 Grm. | 21,56 Grm. |

In Folge des geringeren Stickstoffumsatzes und der besseren Ausnutzung des Futters, welche durch Beigabe kleiner Quantitäten arseniger Säure verursacht wurde, hat jetzt ein reichlicherer Ansatz von Stickstoff Statt gefunden. Die bei Arsengenuss eintretende Vermehrung des Lebendgewichtes kann demnach (wenigstens in diesem Falle) zum Theil auf Rechnung von Fleischansatz gesetzt werden.

Da nun nach verschiedenen Beobachtungen das Fleisch solcher Thiere, welche kleine Dosen arseniger Säure erhielten, nur ganz unbedeutende Spuren von Arsen enthält und ohne allen Nachtheil genossen werden kann, so dürfte in der That zu erwägen sein, ob sich die Verabreichung kleiner Gaben arseniger Säure besonders im letzten Stadium der Mastfütterung nicht mit Recht zur besseren Ausnutzung des Futters und reichlicheren Production von Fleisch verwerthen liesse.

In wie weit andere Genussmittel der arsenigen Säure analog wirken und dem entsprechend bei der Fütterung eine vortheilhafte Verwendung finden können, soll durch spätere Versuche in dieser Richtung zu ermitteln versucht werden. (Journ. f. Landw.; vom Vf. mitgetheilt.)

## Kleine Mittheilungen.

**Die Uchatius-Stahlbereitung zu Wikmanshytte in Schweden.** Die Stahl-Bereitung nach Uchatius besteht bekanntlich darin, dass man in Tiegeln eine Mischung von ziemlich feinvertheilten Roheisen und feingepochtem, geröstetem, weichem Eisenerz mit Kohlenpulver niederschmilzt. Den Sättigungsgrad des Roheisens hält man zu Wikmanshytte zwischen $^1/_4$ und $^1/_2$ weiss, und die Vertheilung des Eisens erfolgt dadurch, dass man dassalbe beim Ausschlagen über ein Schaufelrad fliessen lässt, welches mit grosser Geschwindigkeit in einem Wasserkasten geht. Das angewendete Eisenerz ist bestes Bispberg-Rösterz; aber nur das allerreichste eignet sich dazu, welches feingepocht und gesiebt wird, so dass man es als Pulver erhält. Die benutzten Schmelzöfen sind englische Zugöfen, die mit Coaks gefeuert werden. Die Tiegel werden vor dem Beschicken rothwarm gemacht und dann mit Holzkohle umgeben, um so den Coaks zu entzünden, mit dem die Oefen hierauf gefüllt werden. Haben die Coaks richtig Feuer gefasst, so wird der Ofen geschlossen, damit die Tiegel mit ihrem Inhalte behutsam angewärmt werden. Nach einer Stunde wird die Zugklappe etwas geöffnet und dann alle Viertelstunden etwas mehr, bis sie ganz offen ist. Nach circa $3^1/_2$ Stunden ist der Stahl gewöhnlich geschmolzen und fertig. Die Tiegel sind mit Deckeln versehen, die aus alten Tiegelböden gemacht werden, und stehen in den Oefen auf eigens hergestellten Platten, um diese die Schlacke zu sammeln, die theils aus den Coaks sich bildet, theils von den Ofenwänden und Tiegeln abschmilzt. Ständen diese nicht auf Platten, so würde die Schlacke sich am unteren Tiegeltheile ansetzen und diesen so abkühlen, dass Schmelzung fast nie erfolgen würde. Die Beschickung wird natürlich verschieden gemacht, je nach dem gewünschten Härtegrade, aber nur der Erzzusatz wechselt. In jedem Tiegel werden ungefähr 25 Kilogrm. Stahl geschmolzen und grössere Massen werden durch Zusammengiessen aus mehreren Tiegeln erhalten. Eine unerlässliche Bedingung für einen guten Stahl besteht natürlich darin, dass Erz und Roheisen gut gemischt werden, und dazu muss das Roheisen granulirt sein. Ist die Mischung unvollkommen, so bläht sich der Stahl und wird spröde. Die Tiegel halten gewöhnlich 6 Schmelzungen aus, mehr bei härterem und weniger bei weicherem Stahl; aber deren Haltbarkeit ist im hohen Grade von der Güte der Coaks abhängig, weshalb diese von allerbester und reinster Art sein müssen. Wie die Härte des Stahles die Haltbarkeit der Tiegel beinflusst, ist daraus am ersichtlichsten, dass bei Darstellung von Stahl Nr. 6 mit 0,30 bis 0,45 p. c. Kohlenstoffgehalt, wozu 7 bis 8 Stunden Schmelzdauer erforderlich sind, ein Tiegel nur eine Schmelzung aushält. An Coaks werden täglich ungefähr 26 Hl. verbraucht, wenn zwei Oefen betrieben u. in jedem 3 Schmelzungen ausgeführt werden; dies entspricht

einem Coaksverbrauche von ca. 4,2 Hl. pr. 50 Kilogrm. Stahl. Dieser Verbrauch war früher, als man die Oefen ohne Luftcanäle mauerte, etwas geringer, andererseits war aber auch die Ofenhaltbarkeit damals etwas kleiner. Die Zustellung erfolgt mit einer gut durchgearbeiteten Masse von gröberem und feinerem Quarz, mehlfreiem Pulver von alten Tiegeln und feuerfester Thonmasse; ein Ofen hält 4 Schmelztage aus, ohne ausgebessert zu werden. Beginnt die Masse auszubrennen, so werden selbstgefertigte, lufttrockene Quarzziegel von ungefähr gleicher Zusammensetzung wie die ausgebrannte Masse eingemauert. Auch die Boden von benutzten Tiegeln werden hierzu vortheilhaft verwendet. Die härteste Stahlsorte wird mit 02 bezeichnet und nur äusserst selten wird weicherer Stahl wie 3 erzeugt; die dazwischen liegenden Härtegrade werden mit 03, 1 und 2 bezeichnet.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | hält | 0,70 | bis | 0,85 | p. c. | C. |
| 2 | „ | 0,85 | „ | 0,95 | „ | „ |
| 1 | „ | 0,95 | „ | 1,10 | „ | „ |
| 03 | „ | 1,10 | „ | 1,20 | „ | „ |
| 02 | „ | 1,20 | „ | 1,30 | „ | „ |

Der Stahl von Wikmanshytte bewährt sich vorzüglich zu verschiedenen Zwecken; 02 wird fast ausschliesslich zu Mühlhacken verwendet, dann aber auch zu Rasirmessern; zu Schneidewerkzeugen nimmt man 03 und 1. Zu Prägestempeln ist 1 ausgezeichnet, während 2 zu allen Steinarbeiten verwendbar ist. (Jern-Kont. Annaler 1874; B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 349.)

**Flüchtige Säuren und Farbstoffe des Weines;** von Ducleaux (vgl. C.-Bl. 1874. 328. 603. 629.) Unverdorbene Weine enthielten nach des Vf's. Untersuchungen Essigsäure in ziemlich schwachen Verhältnissen mit $^1/_{12}$ oder $^1/_{15}$ Buttersäure vermischt; Baldriansäure, welche nicht über 10 Mgrm. im Liter vorkam, kann auch zu den beständigen Bestandtheilen gerechnet werden. Eine höhere Fettsäure konnte der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden. Verschiedene Krankheiten der Weine verändern die Zusammensetzung der Säuren; so enthält umgeschlagener oder durch eine zweite Gährung trübe gewordener Wein fast gleiche Mengen Essig- und Metacetonsäure. Andere Säuren fand Vf. in solchen Weinen nicht. Herbgewordener Wein enthält Essigsäure, Buttersäure und Spuren höherer Säuren. Die Buttersäure ist im Verhältniss beträchtlicher als die Menge, welche bei der geistigen Gährung entsteht. Der Farbstoff des Weines ist nach dem Vf., wenn noch nicht der Luft ausgesetzt, eine durchscheinende Substanz von Farbe und Consistenz der Johannisbeerengelée. In Alkohol und Wasser ist dieselbe löslich und die denselben gegebene kaum merkbare Flachsblüthenfarbe geht ins lebhafte Roth über, wenn sich eine Spur Säure vorfindet. Einige Zeit warmer Luft ausgesetzt, absorbirt er Sauerstoff, wird dunkler und immer unlöslicher in Wasser; es scheiden sich Häutchen ab, welche nach dem Abdampfen der Lösung als ein undurchsichtiger zusammenhängender Ueberzug zurückbleiben und sich nach dem Erkalten abblättern. Diese in Wasser unlösliche Substanz löst sich in Alkohol unter purpurrother Färbung selbst dann auf, wenn jede Säure fehlt. Von Wasser wird diese Lösung nicht gefällt, es sei denn nach längerer Zeit; eine Spur Säure bringt jedoch in dieser spirituös wässerigen sofort einen Niederschlag hervor. Dieser Niederschlag giebt getrocknet eine harte, zusammenhängende Masse von muschelartigem Bruch und etwas Metallglanz. Mit Pottasche erwärmt, färbt sich die Masse unter Auflösen grün und später roth; durch Säuren ist der Farbstoff wieder abzuscheiden. Den Farbstoff der Malven, womit Weine oft gefärbt werden, entdeckt derselbe durch Einleiten von Sauerstoff, wodurch derselbe in Wasser immer mehr löslich wird, was beim Weinfarbstoff nicht der Fall ist. Cochenille wird bei gefärbten Weinen mit dem Spectroskop an den Absorptionsstreifen, welche wesentlich von denen des Weines verschiedene sind, erkannt. Pflanzenlack, Kermesbeere wird entdeckt durch Wasserstoff in statu nascendi. Es tritt sofortige Entfärbung ein. (Pharm. Post; Pharm. C.-H. **16**. 372.)

## Technische Notizen.

**Unterscheidung der Alizarin- u. Purpurinfarben auf Baumwolle,** von G. Witz. Man behandelt den gefärbten oder bedruckten Stoff ungefähr 5 Min. lang mit einer lauwarmen Aetznatronlösung vom spec. Gew. 1,0431, welcher auf 1000 Thle. 1 Thl. übermangans. Kali zugegeben ist, wäscht in reinem Wasser und entfernt das Manganoxyd durch eine sehr verdünnte Lösung von doppeltschwefligs. Natron. Alizarinrosa oder Alizarinviolet widerstehen dieser Behandlung auch in ihren schwächsten Abstufungen, während die entsprechenden Purpurinfarben durch dieselbe zerstört werden, wie überhaupt durch alle oxydirenden Körper. So liefert auch das Erwärmen mit einer verdünnten Lösung von doppeltchroms. Kali (1 Thl. anf 1000 Thle. Wasser) u. Oxals. ähnliche Resultate, aber der Unterschied tritt nicht so scharf zu Tage. Nach der Angabe von Witz (Bull. de Rouen 1875. 174) lässt sich in der angegebenen Weise mittels übermangans. Kali genau erkennen, ob eine Farbe mit Alizarin oder mit Purpurin oder mit einem Gemenge beider hergestellt ist. In letzterem Falle soll man sogar das angewendete Verhältniss des Gemenges annäherungsweise schätzen können. (Must.-Ztg. **24**. 348.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Jan 1C1

No. 50. Chemisches Central-Blatt. 15. December 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber die Verwendbarkeit des Broms in der Hydrometallurgie, der Probirkunst und der chemischen Technologie, von Rud. Wagner. (Forts.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

# Wochenbericht.

## 3. Anorganische Chemie.

**Ira Remsen u. M. S. Southworth,** Ueber die Einwirkung von *Ozon auf Kohlenoxyd.* Unter den sogen. ungesättigten Verbindungen ist das Kohlenoxyd eines der merkwürdigsten Beispiele. Wenn man die Hypothese der constanten Valenz annimmt, so muss die Verbindung CO freie Affinitäten besitzen, oder, wie einige Chemiker glauben, müssen die zwei Affinitäten des Kohlenstoffatoms, welche durch das Sauerstoffatom nicht gesättigt sind, eine Wirkung auf einander ausüben. Von doppelter Bindung kann hier keine Rede sein, denn, wenn man überhaupt etwas von chemischen Formeln weiss, weiss man, dass die Formel des Kohlenoxydes CO ist, und nicht etwa $C_2O_2$ oder ein Mehrfaches derselben. Nimmt man auf der anderen Seite die Hypothese der wechselnden Valenz an, indem man glaubt, dass die Valenz von Umständen abhängt, so sucht man umsonst nach Umständen, die in dem einen Falle bedingen, dass der Kohlenstoff zweiwerthig sein sollte, in dem anderen vierwerthig. Ein Unterschied in der Temperatur bedingt den Unterschied in der Valenz gewiss nicht. Das Kohlenstoffatom ist sicher vierwerthig gegen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur und unter anderen gewöhnlichen Umständen. Wie will man sonst die Bildung der Kohlensäure bei der Fäulniss, der Gährung etc. erklären? Bei hoher Temperatur ist aber das Kohlenstoffatom ebenso sicher vierwerthig. Dass Kohlenoxyd freie Affinitäten besitzt, scheint die verhältnissmässig leichte Aufnahme von Chlor durch dasselbe zu zeigen. Aber wenn man die Existenz dieser freien Affinitäten im Kohlenoxyd aus diesem Versuche ableitet, so hat man mehr Grund, freie Affinitäten im Aethylen anzunehmen, denn dieses Gas verbindet sich viel leichter mit Chlor, als Kohlenoxyd es thut.

Diese Betrachtungen zeigen, dass die Natur des Kohlenoxydes bis jetzt so ziemlich in Dunkel gehüllt ist. Vor Allem stellt sich die Frage: Inwiefern ist man berechtigt das Kohlenoxyd als einen mit freien Affinitäten begabten Körper anzusehen?

Wenn man ganz ohne Vorurtheil diese Frage zu beantworten sucht, so sieht man, dass der Hauptversuch, der die Existenz der freien Affinitäten im Kohlenoxyd beweisen soll, der oben erwähnte Versuch mit Chlor ist. Der Sauerstoff verbindet sich nicht mit Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Dies ist leicht zu verstehen, denn um die Bindung von CO und O zu bewirken, muss das Sauerstoffmolekül in Atome zerlegt werden. Ein interessanter Versuch in diesem Zusammenhange ist von E. Ludwig (C.-Bl. 1872. 562) ausgeführt worden, der gezeigt hat, dass Kohlenoxyd durch Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt wird. In diesem Falle ist das Kohlenoxyd activ genug, um das eine Sauerstoffatom der Chromsäure abzuspalten und zu binden.

Vff. haben nun einen ähnlichen Versuch ausgeführt und dabei ein anderes und unerwartetes Resultat erhalten. Es schien von Interesse zu sein, zu wissen, ob bei gewöhnlicher Temperatur das Kohlenoxyd durch Ozon in Kohlensäure verwandelt werde. Nach den Vorstellungen, die man sich über die Natur des Kohlenoxydes und des Ozons macht, war diese Verwandlung mit ziemlicher Sicherheit vorauszusagen. Besonders war dies der Fall, wenn

man den Versuch von Ludwig in Betracht zieht, denn gewöhnlich giebt das Ozon sein Atom Sauerstoff mit grösserer Leichtigkeit ab als die Chromsäure. Allein der Versuch hat das unerwartete Resultat gegeben, dass Ozon das Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt. Zwei sehr sorgfältige Versuche wurden ausgeführt. Reines Kohlenoxyd, vollkommen frei von Kohlensäure, wurde zuerst in einem Gasometer aufgefangen und von der einen Seite durch Kalilauge und durch zwei Kalkwasser enthaltende Cylinder in einen Kolben geführt. Von der anderen Seite wurde dann ein Strom von Sauerstoff durch Kalihydrat und Kalkwasser und dann durch eine Röhre*, die zur Ozonbildung diente, auch in denselben Kolben geführt. Dieser Kolben war mit einem drei Mal durchbohrten Korke versehen. In der dritten Oeffnung war eine Glasröhre, aus welcher das Gasgemisch und etwa gebildete Kohlensäure entweichen musste. Das entweichende Gas wurde in einen Cylinder mit wenig Kalkwasser geleitet, welches vor der Einwirkung der Luft geschützt war. Wenn dann der Apparat in Gang gesetzt wurde, musste sich das Kalkwasser in dem Cylinder trüben, wenn $CO_2$ gebildet wäre. Dies geschah aber nicht, obwohl man das Durchleiten der Gase einige Stunden fortsetzte. In dem zweiten Versuche wurden die Bedingungen etwas abgeändert. Der Kolben, in dem die zwei Gase in dem ersten Versuche zusammentrafen, wurde durch zwei grosse Ballons ersetzt und diese wurden der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt. Langsame Ströme der zwei Gase wurden nun wieder durch den Apparat geleitet, allein das Resultat war dasselbe. Keine Spur von Kohlensäure wurde gebildet, obwohl man auch in diesem Falle das Durchleiten stundenlang fortsetzte. Vff. sind also durch diese Versuche in den Stand gesetzt, mit Sicherheit zu behaupten, dass Kohlenoxyd durch Ozon nicht oxydirt wird.

Wenn man sich nun erinnert, dass Ozon auf sehr viele gesättigte Verbindungen zerstörend wirkt, dass das eine Atom des Ozonmoleküles eine sehr grosse Neigung hat sich mit anderen Körpern zu verbinden, so bleibt das Resultat der oben beschriebenen Versuche unerklärlich. Jedenfalls zeigt es, dass das Kohlenoxyd selbst bei gewöhnlicher Temperatur keine sehr grosse Neigung hat sich mit Sauerstoff zu verbinden, selbst wenn die Bedingungen, wie es scheint, sehr günstig sind. Vff. hoffen, allmälig andere Versuche über diesen Punkt ausführen zu können. Namentlich wollen sie Wasserstoffsuperoxyd u. Kohlenoxyd zusammenbringen, um das Verhalten des Kohlenoxydes noch weiter zu prüfen. (Ber Chem. Ges. 8. 1414.)

## 4. Organische Chemie.

**V. v. Richter**, *Ueberführung von Amidoverbindungen in Bromverbindungen.* Die Ueberführung von *Tribromanilin* in *Tetrabrombenzol* gelingt in fast theoretischer Menge auf folgende Weise. Tribromanilin wird mit Eisessig übergossen und salpetrige Säure eingeleitet, bis sich Alles gelöst hat. Fügt man zu der so erhaltenen Lösung der Diazoverbindung conc. Bromwasserstoffsäure, so erstarrt sie sogleich zu einem Breie, welcher aus gelblichen feinen Nadeln von Tribrombenzoldiazobromid, $C_6H_2Br_3N_2Br$, besteht. Kocht man die Masse nach fernerem Zusatze von Eisessig, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört hat, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung Tetrabrombenzol aus, welches durch einmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten wird. Ganz ähnlich verhält sich das Tribromanilin auch bei Gegenwart von Salpetersäure. Aus der Lösung der salpetersauren Diazoverbindung fällt Bromwasserstoffsäure das schwer lösliche Diazobromid. Dasselbe wurde abfiltrirt und dann durch Kochen mit Eisessig in Tetrabrombenzol übergeführt. Am einfachsten erreicht man die Verwandlung, indem man das Tribromanilin mit Eisessig und conc. Bromwasserstoffsäure übergiesst und dann beim Erwärmen salpetrige Säure einleitet, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört hat. Das so erhaltene Tetrabrombenzol erwies sich als ganz identisch mit dem nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellten. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 98,5°. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50 (s. oben) bildet es Mononitrotetrabrombenzol, das bei 96° schmilzt. Eine Brombestimmung des Tetrabromides und der Nitroverbindung gab die berechneten Zahlen. Aehnlich wie durch Bromwasserstoffsäure wird die Diazoverbindung des Tribromanilins aus der Lösung in Eisessig auch durch Salzsäure gefällt. Es entsteht hierbei wahrscheinlich das Diazochlorid, $C_6H_2Br_3.N_2Cl$, welches beim Kochen mit Eisessig unter Entwickelung von Stickstoff Tribromchlorbenzol, $C_6H_2Br_3Cl$, bildet. Es steht zu erwarten, dass auch andere Wasserstoffsäuren, wie HFl und CNH, ähnlich wirken. Die Ersetzung der Diazogruppe im Tribromdiazobenzol durch Brom bei der Einwirkung von HBr wird durch die Anwesenheit der negativen Bromatome bedingt, während bekanntlich die wenig saure Jodwasserstoffsäure auf die meisten Diazoverbindungen in ähnlicher Art einwirkt. Weitere Versuche sollen die Anwendbarkeit dieses Verfahrens

---

*Diese Röhre war mit einer Holtz'schen Elektrisirmaschine in Verbindung, und der Sauers: wurde mittels der stillen Entladung in Ozon verwandelt.

für HBr und HCl auch auf andere Amidoverbindungen, welche nur eine oder zwei negative Gruppen enthalten (wie Brom- und Dibromanilin, Nitranilin) feststellen. Vor dem gewöhnlichen Verfahren empfiehlt sich dasselbe durch grössere Einfachheit, indem das lästige Fällen mit Bromwasser und die Filtration der meist voluminösen Perbromide vermieden wird; ausserdem sind voraussichtlich auch bei anderen Körpern reinere Producte zu erwarten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1428.)

**V. v. Richter,** Ueber einige *Substitutionsproducte des Benzols.* (Ber. Chem. Ges. 8. 1425.)

**Ira Remsen,** Ueber das Product der Einwirkung von *Kalium auf bernsteinsaures Aethyl.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 1408.)

**H. Limpricht,** Ueber *Dibromorthoamidosulphobenzolsäure.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 1429.)

**Ira Remsen,** Bildung der *Paratoluylsäure aus Paratoluolsulphosäure.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 1412.)

**Ira Remsen,** Berichtigung gegen Böttinger in Betreff der *Toluolsulphosäure.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 1414.)

**V. v. Richter,** Ueber die *Einwirkung von Cyankalium auf halogensubstituirte Nitroverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 1418.)

**F. Beilstein** u. **A. Kurbatow,** Ueber *m-Chlornitrobenzol.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 1417.)

**P. Griess,** Ueber eine neue *Synthese des Betaïns (Oxyneurin).* Bekanntlich kann das Betaïn als dreifach methylirtes Glykokoll, $C_2H_3(CH_3)_3NO_2$, aufgefasst werden. Vf. hat, von dieser Ansicht ausgehend, dieselbe durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung von Glykokoll darzustellen versucht, also in ähnlicher Weise wie er die trimethylirte Amidobenzoësäure erhielt, und es ist ihm dieses auch sofort gelungen. Man verfährt dabei wie folgt: 1 Atom Glykokoll wird in überschüssiger conc. Kalilauge gelöst, darauf etwas mehr als 3 Atome Jodmethyl und dann so viel Methylalkohol zugefügt, dass eine gleichartige Mischung entsteht. Ueberlässt man diese nun sich selbst, so tritt alsbald Erwärmung derselben ein und nach und nach geht ihre Anfangs stark alkalische Reaction in eine entschieden saure über. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, ist es nöthig, die Mischung auf's Neue durch etwas conc. Kalilauge alkalisch zu machen, und dieses so oft zu wiederholen, bis schliesslich, selbst auch nach einem weiteren Zusatze von Jodmethyl, die alkalische Reaction nicht mehr aufgehoben wird. Um nun das gebildete Betaïn abzuscheiden, kann man, im Falle man nur mit kleinen Quantitäten arbeitet, sich sehr zweckmässig des folgenden Verfahrens bedienen. Man neutralisirt mit Jodwasserstoffsäure, entfernt darauf den Methylalkohol durch Destillation im Wasserbade, verdünnt den Rückstand mit etwas Wasser und setzt dann eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure zu. Der sofort entstehende, aus schwarzbraunen glänzenden Nädelchen bestehende Niederschlag stellt ein Perjodid des Betaïns dar, welches, nachdem man es von der Mutterlauge getrennt u. tüchtig mit Wasser gewaschen hat, vollkommen rein ist. Wird nun dieses Perjodid in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, so verwandelt es sich in jodwasserstoffsaures Betaïn, aus welch letzterem sich nach bekannten Methoden die übrigen Verbindungen dieser Base, sowie auch diese selbst im freien Zustande darstellen lassen. Aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt, erhielt man sie in zerfliessenden glänzenden Blättchen. Ihr salzsaures Salz bildete schöne, in Wasser leicht lösliche, luftbeständige Tafeln, deren Analyse der Formel $C_5H_{11}NO_2$,HCl entsprach. Das Golddoppelsalz krystallisirte in schwer löslichen goldglänzenden Blättchen von der Zusammensetzung $C_5H_{11}NO_2HClAuCl_3$. Das Betaïn wurde bekanntlich fast gleichzeitig von Scheibler und Liebreich entdeckt. Ersterer fand es natürlich gebildet im Safte der Zuckerrüben vor, wogegen es Liebreich als secundäres Zersetzungsproduct des als Protagon bezeichneten Gehirnbestandtheiles erhielt und nannte den Namen Oxyneurin beilegte. Beide Chemiker stellten es später auch synthetisch dar durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Trimethylamin. Vergleicht man die Beschreibung, welche dieselben von ihrer Base gegeben haben, mit den obigen Angaben, so kann die Indentität beider Körper wohl nicht bezweifelt werden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1406.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**Ad. Mayer,** Ueber die *Bedeutung der organischen Säuren in den Pflanzen.* (Landw. Vers.-St. **18**. 410.)

**J. Weinzierl,** Ueber *abnorme Salzgehalte in Zuckerrüben.* (Pol. J. **218**. 337.)

**E. Simon,** Die *Humuskörper* in ihrer Beziehung zur *Pflanzenernährung.* (Landw. Vers.-St. **18**. 452.)

**M. Traube** bemerkt in Bezug auf die von Meusel (C.-Bl. 1865. 678) angegebene *Sauerstoff übertragende Wirkung der Bakterien*, dass der Gegenstand nicht neu ist. Er selbst hat in einer schon im Jahre 1858 erschienenen Arbeit (Theorie der Fermentwirkungen) nachgewiesen, dass das Hefeferment sowohl als die Fäulnissfermente (als Träger der letzteren sind nach Pasteur die Bakterien zu betrachten) Sauerstoff, der bereits chemisch gebunden ist, auf andere Körper zu übertragen im Stande sind, u. hat er überhaupt an jenem

Orte eine auf das eigenthümliche Verhalten der Fermente zum Sauerstoff gestützte Theorie der Gährung und Fäulniss gegeben. (Ber. Chem. Ges. 8. 1408.)

**E. Schulze** u. **A. Urich**, Notiz, betreffend das Vorkommen des *Betaïns in den Futterrüben*. In einer Arbeit über die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Futterrüben (C.-Bl 1857. 629) haben die Vff. angegeben, dass aus den von ihnen untersuchten Rüben ein Körper sich abscheiden liess, welcher in seinem Verhalten mit dem von Scheibler in den Zuckerrüben entdeckten Betaïn übereinstimmte. Sie haben nachträglich eine etwas grössere Menge desselben dargestellt u. mit demselben einige analytische Bestimmungen ausgeführt, welche seine Identität mit dem Betaïn ausser Zweifel setzen. Sie verwandelten die in der früher angegebenen Weise aus dem Rübensafte abgeschiedene Base in das salzsaure Salz, welches aus der stark concentrirten wässrigen Lösung in schönen, grossen, luftbeständigen Krystallen sich ausscheidet. Nachdem dieselben durch Umkrystallisiren gereinigt waren, wurde in ihnen der Gehalt an Stickstoff und an Chlor bestimmt. Die Analyse ergab die Formel des salzsauren Betaïns: $C_5H_{11}NO_2.HCl$. Die Mutterlauge von den Krystallen des salzsauren Betaïns wurde mit Goldchlorid versetzt; es schied sich das in kaltem Wasser schwer lösliche Golddoppelsalz des Betaïns aus. In heissem Wasser löste sich dasselbe leicht auf u. krystallisirte beim Erkalten, entsprechend den Angaben Scheibler's in Nadeln und Blättchen. Beim Glühen hinterliess dasselbe 41 p. Au (die Formel $C_5H_{11}NO_2.HClAuCl_3$ verlangt 43 p. c.). (Landw. Vers.-St. 18. 409.)

**W. Ebstein** und **J. Müller**, *Brenzkatechin in dem Urin eines Kindes*. Der Urin eines gesunden Kindes, der farblos entleert wurde, färbte sich beim Stehen an der Luft dunkel, namentlich nach Zusatz von Alkali. Diese Beschaffenheit des Urins soll sich bald nach einer im ersten Lebensmonat überstandenen intensiven Gelbsucht von 10—12-tägiger Dauer entwickelt haben. Eine genauere Untersuchung zeigte zunächst, dass bei der Bräunung nach Alkalizusatz eine Absorption von Sauerstoff Statt fand, ferner, dass der Harn Silberlösung und alkalische Kupferlösung reducirte. Zur Isolirung der reducirenden Substanz wurde der alkoholische Auszug des Harnes verdunstet und mit Aether geschüttelt. Der Aetherauszug hinterliess beim Verdunsten neben Hippursäure weisse säulenförmige rechtwinklige Krystalle, welche die Reactionen des Brenzkatechins zeigten. Die Elementaranalyse konnte der ungenügenden Menge wegen noch nicht gemacht werden. Die Vff. verweisen auf die von Hoppe-Seyler beobachtete Bildung von Brenzkatechin aus Kohlenhydraten beim Erhitzen mit Wasser auf 200° und auf das von Böddecker beschriebene Alcapton, das dem betreffenden Harne ein in manchen Beziehungen ähnliches Verhalten verlieh. (Med. C.-Bl. 13. 873.

**Jul. Arnold**, Ueber das *Verhalten des Indigcarmins in den lebenden Geweben*. Um dieses Verhalten zu prüfen, wurden nicht nur ausgiebige und längere Zeit dauernde Infusionen des gelösten Farbstoffes in die Lymphsäcke, die Bauchhöhle und vordere Augenkammer vorgenommen, sondern auch grössere Mengen ungelösten Indigcarmins in die Lymphsäcke eingebracht. Bei einer weiteren Versuchsreihe sind in das Blut beträchtliche Quantitäten gelösten indigschwefelsauren Natrons innerhalb 2—3 mal 24 Stunden in Form eines continuirlich fliessenden Stromes infundirt worden. Die Resultate dieser ausgedehnten Untersuchungen, welche nicht nur über das Verhalten des Indigcarmins, sondern auch anderer gelöster Stoffe sowie körniger Substanzen in den lebenden Geweben Aufschluss geben, an dieser Stelle auch nur im Auszug wiederzugeben, ist unausführbar; Vf. begnügt sich deshalb mit einigen kurzen Mittheilungen über die Befunde an den Geweben bei der Infusion von Indigcarmin. Was zunächst das Verhalten der epithelialen Gebilde betrifft, so hatte Vf. sehr häufig Gelegenheit, die Beobachtung Thoma's über die Abscheidung des Indigcarmins zwischen den Epithelzellen der Haut, der Zungenschleimhaut, des Rachens und der Drüsen zu bestätigen. Eine auf diese Weise zu Stande gekommene Kittleistenzeichnung fand sich aber, ausser an den genannten Stellen, an den Epithelien des Darmes, der vorderen Hornhautfläche, der vorderen Linsenkapsel, sowie zwischen den Linsenfasern selbst. Dass Vf. an den zwischen den Endothelien gelegenen sogenannten Kittleisten eine Färbung durch Indigcarmin wahrgenommen hat, wurde bereits von Küttner erwähnt. Er führt deshalb hier nur noch an, dass diese Kittleistenzeichnung an dem serösen Ueberzug der Bauchwand, des Darmes, der Blase und der Lunge, sowie am Mesenterium und der Descemet'schen Haut beobachtet worden ist. Die unter dem Endothel gelegenen bindegewebigen Gebilde zeigten bald nur theilweise, bald ausgedehnte Füllungen des Saftcanalsystems. An der inneren Seite des Scleralknorpels findet sich ein im Perichondrium gelegenes Netz von blauen Linien, welche helle Felder begrenzen. Die Zellen desselben sowie diejenigen des Brustbeinknorpels enthalten häufig einige Farbstoffkörnchen; ein Kernkörperchen ist zuweilen intensiv blau gefärbt. Der grösste Theil des Indigcarmins liegt aber gewöhnlich pericellulär. Auch in der Intercellularsubstanz hat Vf. wiederholt punktförmige und streifige Farbstoffablagerungen wahrgenommen. Die Sehnen u. Fascien enthalten Indigcarmin in grösserer Menge und zwar nicht nur die zelligen Elemente; dasselbe findet sich vielmehr auch zwischen den einzelnen Bündeln und es kommen auf diese Weise an den letzteren ganz charakteristische Zeichnungen sich kreuzender Liniensyste-

zu Stande. — Schliesslich sei noch des interessanten Befundes von Indigcarmin zwischen den Zellen des glatten Muskelgewebes und innerhalb der Sarkolemmaschläuche der quergestreiften Muskelfasern Erwähnung gethan. An den letzteren liegt der Farbstoff zwischen den Fibrillen und zwar besonders dicht an den Verbindungsstellen mit den Sehnen. (Med. C.-Bl. 13. 865.)

**A. Sabanin** und **N. Laskovsky**, Ueber den *Einfluss des Lichtes auf die Bildung von Spaltungsproducten der Eiweissubstanzen bei der Keimung des Kürbis.* In einer früheren Arbeit (C.-Bl. 1874. 646) versuchte Laskovsky mittelst der von Sachsse zur Bestimmung des Asparagins vorgeschlagenen Methode einen Einblick in die Metamorphose der Proteïnkörper bei der Keimung des Kürbis zu gewinnen. Er ging damals von der Voraussetzung aus, dass die sich bei der Keimung bildenden Mengen von Ammoniak oder ihm ähnlich zusammengesetzten Körpern nur geringfügig u. dass fast die ganze Masse der durch Kochen mit Salzsäure und Behandlung mit bromirter Natronlauge aus dem alkoholigen Extracte der gekeimten Samen erhaltenen Stickstoffvolumina auf Rechnung des gebildeten Asparagins zu setzen sei, und dass ausser Asparagin sich kein anderes stickstoffhaltiges Spaltungsproduct der Proteïnkörper bilde, welches bei angewandter Methode gasförmigen Stickstoff liefern könne. Beide Voraussetzungen haben sich bei näherer Prüfung als nicht gerechtfertigt ausgewiesen. Die Mengen des bei der Keimung erzeugten Ammoniaks sind nicht unerheblich, und muss man immer den Stickstoff, der sich ohne vorhergehende Einwirkung von Salzsäure aus dem Extracte bei Behandlung mit bromirter Natronlauge bildet, von der Gesammtmenge des Stickstoffes abziehen. Zu diesem Zwecke wird das Extract, wie schon Sachsse vorgeschlagen, in zwei Hälften getheilt und in der einen Hälfte das fertig gebildete Ammoniak bestimmt, während die andere Hälfte erst nach Kochen mit Salzsäure zur Stickstoffbestimmung verwendet wird. Wenn man dann von dem aus der zweiten Hälfte erzeugten Stickstoffe den ohne vorhergehendes Kochen mit Salzsäure erzeugten Stickstoff subtrahirt, so ergiebt erst der Rest den auf Asparagin und ähnliche Körper fallenden Stickstoff. Trotz vieler Mühe ist es den Vffn. bis jetzt nicht gelungen, Asparagin aus Kürbiskeimlingen zu erhalten, und muss man daher das Auftreten dieses Körpers bei keimendem Kürbis bis jetzt für problematisch halten; da aber nach den Arbeiten von Hlasiwetz und Habermann, Ritthausen und Kreusler fast mit Gewissheit die Existenz einer dem Asparagin ähnlichen Gruppe von Elementen in den Proteïnkörpern angenommen werden muss, so ist es sehr wahrscheinlich, dass bei den sich während der Keimung vollziehenden Metamorphosen der Eiweissstoffe dem Asparagin nahestehende Verbindungen entstehen und giebt daher Sachsse's Methode einigen Aufschluss über die sonst so räthselhaften Umwandlungen der Eiweisskörper. Die Vff. werden daher den Ausdruck Asparagin beibehalten und unter demselben kurzweg die Summe der sich beim Keimen bildenden stickstoffhaltigen Substanzen verstehen, welche erst nach erfolgtem Kochen mit Salzsäure gasförmigen Stickstoff liefern. In der oben citirten Arbeit trat sehr auffällig der Einfluss hervor, welchen eine Erhöhung der Keimungstemperatur auf das Mehrerzeugen von Asparagin bei Lichtabschluss ausübte; die Vff. nahmen sich daher vor, diese Frage einer nochmaligen Prüfung zu unterwerfen, richteten aber ausserdem ihre Aufmerksamkeit auf den Einfluss, welchen Beleuchtung oder Lichtabschluss auf die Bildung von asparaginähnlichen Spaltungsproducten ausüben. Die Tabellen A und B enthalten die Zusammenstellung der erhaltenen Resultate. Columne I zeigt die Keimungstemperatur, II die Zahl der Versuchstage, III die Menge des ohne vorhergehendes Kochen mit Salzsäure erhaltenen Stickstoffes in Procenten der Trockensubstanz, IV die Mengen des Stickstoffes nach Kochen mit Salzsäure in Procenten, V den Rest von Stickstoff, welcher nach Abzug der Zahlen der Columne III aus IV übrig bleibt, VI die Mengen von Asparagin in Procenten, welche sich auf Grund der Zahlen der vorhergehenden Columne berechnen.

A. Lichtabschluss.

| I | II | III | IV | V | IV |
|---|---|---|---|---|---|
| 18° | 10 | 0,26 | 0,43 | 0,17 | 1,60 |
| 30* | 10 | 0,54 | 0,75 | 0,21 | 1,98 |
| 20 | 16 | 0,27 | 0,55 | 0,28 | 2,64 |
| 21 | 17 | 0,46 | 0,88 | 0,42 | 3,96 |

B. Beleuchtung.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 21 | 10 | 0,20 | 0,20 | 0,00 | 0,00 |
| 28 | 10 | 0,42 | 0,43 | 0,01 | 0,09 |
| 20 | 16 | 0,49 | 0,52 | 0,03 | 0,28 |
| 21 | 17 | 0,64 | 0,77 | 0,13 | 1,22 |

* Zu Ende dieses Versuches hatte aus Versehen Licht Zutritt, wenn auch nur kurze Zeit.

Ein Blick auf die Tabellen A und B überzeugt, wie eclatant der Einfluss des Lichtes auf die Asparaginbildung bei der Keimung des Kürbis hervortritt, und bestätigt zugleich die Resultate der früheren Arbeit über die Abhängigkeit der Mengen des gebildeten Asparagins von der Keimungstemperatur. Bei höheren Temperaturen wächst bei Lichtabschluss nicht nur die Menge des gebildeten Asparagins, sondern auch mit ihm zugleich die Menge des erzeugten Ammoniaks. Bei Beleuchtung wird gar kein oder nur sehr wenig Asparagin gebildet, oder was wahrscheinlicher, tritt gleichzeitig mit der Erzeugung des Asparagins die Regeneration desselben zu Eiweissstoffen ein. — Erhöhte Temperatur bewirkt auch bei der Beleuchtung eine Mehrerzeugung von Ammoniak. Die Beobachtungen, welche den Einfluss des Lichtes auf Asparaginbildung leugnen, sind wohl, wenn auch richtig, nur unter gewissen Reserven aufzunehmen. Wie bekannt, ist der Einfluss des Lichtes auf Asparaginbildung fast eben so vielmal verneint als bejaht worden. Die Versuche von Piria, Cossa und R. Sachsse sprechen entschieden gegen den Einfluss des Lichtes, die Arbeiten von Pasteur und Pfeffer weisen hingegen ebenso entschieden auf die Existenz dieses Einflusses hin. Vielleicht hängt dieser Widerspruch der erhaltenen Resultate theilweise von der Verschiedenheit der von den Beobachtern zu ihren Versuchen verwendeten Pflanzen her (Sachsse experimentirte mit Erbsen, Pfeffer mit Lupinen, Pasteur u. Piria mit Wicken); oder aber wäre der Widerspruch der Resultate auch noch anders zu erklären? Stellen wir uns vor, dass das Asparagin und ihm nahestehende Stoffe wirklich die Rolle spielen, welche ihnen Pfeffer zuspricht, dass also ein grosser Theil der in den Reservebehältern aufgespeicherten Eiweissstoffe vor der Wanderung in Aspagarin und vielleicht Glykose gespalten werden, dass dadurch die stickstoffhaltige Substanz ungemein an Diffundirbarkeit gewinnt u. dass später unter dem Einflusse des Lichtes das Asparagin zu Eiweissubstanzen regenerirt wird. Wenn die Sache wirklich so liegt, so könnte der Einfluss des Lichtes auf die Mindererzeugung des Asparagins erst dann eclatant hervortreten, wenn die Keimung schon genug vorgeschritten d. h. die Spaltung der Eiweissstoffe und ihre nachfolgende Regeneration schon vollzogen ist. Wird die Keimung zu früh unterbrochen, so kann es zutreffen, dass die Regeneration des Asparagins erst begonnen, und man erhält bei im Dunkeln u. bei Lichtzutritt gewachsenen Pänzchen fast dieselben Mengen von Asparagin. Dazu kommt noch der so wichtige Einfluss der Wärme. Die bei Lichteinfluss und im Dunkeln keimenden Pflanzen können nur dann untereinander verglichen werden, wenn die Keimungstemperaturen dieselben; denn wenn z. B. die Dunkel-Pflanzen bei niederer Temperatur erzogen worden, so können sie gleiche Mengen von Asparagin enthalten, wie Pflanzen, welche unter dem Einflusse des Lichtes und bei hoher Temperatur gewachsen, wo sich viel Asparagin gebildet, aber dasselbe noch nicht ganz regenerirt worden. Bei vielen Beobachtern ist nun gar nicht angegeben, unter welchen Temperaturverhältnissen die Versuchspflanzen und wie weit die Entwickelung derselben vorgeschritten. Zur endgültigen Entscheidung der Frage über den Einfluss des Lichtes auf Asparaginbildung wären daher noch neue Controlversuche zu unternehmen. (Landw. Vers.-St. **18**. 405.)

**H. Köhler**, Die *Beeinflussung der grossen Körperfunctionen durch Cumarin.* (Med. C.-Bl. **13**. 867.)

**Fr. Hammerbacher**, Zur Kenntniss der *Milch und des Fettkernes der Cocosnuss.* (Lanw. Vers.-Stat. **18**. 472.)

**R. Maly**, Untersuchungen über die *Gallenfarbstoffe.* — 5. Abhandlung: Ueber die *Einwirkung von Brom auf Bilirubin.* In dieser Abhandlung wird gezeigt, dass das Molekül des Bilirubins doppelt so gross ist, als bisher angenommen wurde. Behandelt man Bilirubin unter bestimmten Verhältnissen (unter alkoholfreiem Chloroform) mit Brom, so scheidet sich ein neuer Körper aus, der in seinen Lösungen prachtvoll blau ist und die Zusammensetzung $C_{32}H_{38}Br_8N_4O_8$ hat. Da in die bisher angenommene Bilirubinformel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ nur $1^1/_2$ Atome Br eintreten, so folgt daraus nothwendig eine Verdoppelung, und der Körper ist als Tribrombilirubin zu bezeichnen. Wird Tribrombilirubin mit stärkeren Alkalien behandelt, so resultirt *Biliverdin* mit allen seinen Eigenschaften, u. dieses letztere scheint also statt 3 Brom dreimal den Hydroxylrest zu enthalten. (Wien. Anz. 1875. 191.)

**Aug. Husemann**, Ueber haltbare *Flaschenfüllung der natürlichen Eisensäuerlinge.* (Arch. Pharm. [3] **7**. 310.)

**Feser** und **Friedberger**, Versuche über die *Wirkungen der Salicylsäure.* (N. Rep. Pharm. **24**. 510; C.-Bl. 1875. 375.)

**Drosdoff**, Ueber die Wirkung der *Einathmung von verdichteter und verdünnter Luft.* (Med. C.-Bl. **13**. 773. 785.)

**H. Baillon**, Ueber die *Jaborandis.* (Arch. Pharm. [3] **7**. 327.)

**C. Neubauer**, Ueber die *Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 1285.)

**M. Mercadante**, Ueber den *Einfluss des Albumins auf die Löslichkeit des Tricalciumphosphates.* Vf. fand, dass eine 7-proc. wässerige Lösung von Eieralbumin das frisch gefällte Tricalciumphosphat in dem Maasse löst, dass 1 Lit. bis gegen 3 Grm. Phosphat enthält. Er glaubt daraus schliessen zu können, dass die Eiweisskörper auch im lebenden

Organismus die Löslichkeit der Knochenerde begünstigen u. zugleich erkläre es sich, dass das in der Wärme coagulirte Eiweiss mit Calciumphosphat innig gemengt sei. (Gazz. Chim. 5. 311; Ber. Chem. Ges. 8. 1357.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**O. Silvestri**, Ueber ein *eigenthümliches Mineral* vom Aetna. Vf. hat eine metallisch aussehende und fast silberglänzende Substanz analysirt, welche öfters die frische Aetnalava in dünner Schicht begleitet und welche Substanz bereits 1869 von Sartorius von Waltershausen beobachtet worden war. Sie enthält ein Stickstoffeisen $Fe_5N_2$ und kann künstlich erzeugt werden, wenn man Lava zuerst in Salzsäuregas und dann in Ammoniak- oder auch in Salmiakdampf glüht. Das natürliche Stickstoffeisen hat die Eigenschaften der früher von verschiedenen Chemikern künstlich erhaltenen Verbindung. Das spec. Gew. 3,147 scheint sehr niedrig und bei der geringen Menge verfügbarer Substanz ist anzunehmen, dass dasselbe wegen anhängender Lava zu niedrig gefunden wurde. Mit Schwefel geschmolzen giebt das Stickstoffeisen seinen Stickstoff als solchen ab und es bildet sich Schwefeleisen. (Gazz. Chim. 5. 303; Ber. Chem. Ges. 8. 1356.)

**H. Frickhinger**, *Wennenberg-Lava* aus dem Ries. Der Wennenberg, ein Hügel von 85 Meter Höhe über dem Spiegel der Wörnitz, hart oberhalb dieses Flüsschens, besteht aus Gneiss und Hornblendegestein. Unterhalb der Spitze ist er ringsum von einem ansehnlichen, jetzt theilweise abgebauten Mantel von Tertiärkalk umgeben. In dem Gneiss steht nun an der westnordwestlichen Seite des Wennenberges hora 10 ein 40 Fuss breiter, 7—8 Fuss mächtiger und unter 35° fallender Gang einer dichten, steinigen, äusserst festen, dunkeln, grauschwarzen Lava an. Auf der entgegengesetzten Seite des Hügels, ostsüdöstlich, fand Vf. eine Tertiärbreccie mit derselben Lava. Obwohl dieselbe schon durch Schafhäutl u. durch Rothe analysirt worden ist, schien dem Vf. eine Wiederholung der Analyse doch von Interesse zu sein. Das spec. Gew. beträgt 2,57. Die Zusammensetzung ist: 62,68 Kieselsäure, 12,36 Thonerde, 0,366 Eisenoxyd, 3,90 Eisenoxydul, 4,82 Kalk, 1,21 Phosphorsäure, 3,84 Magnesia, 4,19 Kali, 2,70 Natron, 3,92 Wasser. (N. Rep. Pharm. 24. 613.)

## 7. Analytische Chemie.

**W. Knop**, Notiz über *Azotometrie*. Vf. beschreibt zunächst einige Modificationen, welche von Stohmann, Hüfner u. Wagner an seinem Azotometer angebracht worden sind. Er glaubt, dass sich dieses Instrument auf folgende Weise noch mehr verbessern lässt. Das U-Rohr wird aus einem Stück gebogen und behält unten in der Biegung dieselbe Weite wie im übrigen Körper. An der Biegung, und zwar rechtwinklig gegen die Ebene, in welcher die beiden Schenkel des U-Rohres liegen, lässt man einen kurzen, federkieldicken Tubulus anlöthen. Die beiden Schenkel müssen nahe aneinander, bis auf etwa 0,5 Cmtr. Entfernung, gerückt sein. Dieses U-Rohr setzt man in einen Glascylinder von 15 Cmtr. Weite, der etwa 2—3 Cmtr. über dem Boden seitwärts im Mantel eine Tubulatur von 2 Cmtr. Durchmesser im Lichten hat. In diese Tubulatur fügt man mittels Korks ein Glasrohr mit Glashahn ein und verbindet das Ende des Glasrohres, welches einige Cmtr. ins Innere des Cylinders hineinragt, mit Hülfe eines Kautschukröhrchens mit dem oben beschriebenen Tubulus unten an der Biegung des U-Rohres. Oben am Cylinder lässt man den Rand ringsum mit einem Messingring umfassen und an diesen zunächst 2 Klammern anbringen, welche das U-Rohr in verticaler Stellung im Cylinder erhalten. Ausserdem bringt man an diesem Messingring eine Vorrichtung an, mit deren Hülfe das Zersetzungsgefäss in den Cylinder eingesenkt und darin festgehalten und wieder herausgezogen werden kann. Füllt man den Cylinder dann beim Gebrauche mit Wasser und taucht darauf das Zersetzungsgefäss in dasselbe mit ein, so muss das Gas im Zersetzungsgefässe und in beiden Schenkeln des U-Rohres dieselbe Temperatur annehmen, und es ist leicht, auch die Vorrichtung zu treffen, dass der längere Kautschukschlauch, der das Gas aus dem Zersetzungsgefässe in das U-Rohr leitet, auch in das Wasser des Cylinders eingetaucht werden kann. Dieses Instrument gestattet, das Wasser aus dem U-Rohre, ungeachtet dieses ganz vom Kühlwasser im Cylinder umgeben ist, mittels des Glashahnrohres auslassen zu können. Schätzenswerth sind die von Dietrich und Wagner gemachten Beobachtungen über die Absorbirbarkeit des Stickgases durch die bromirte Lauge, weil die Berücksichtigung derselben die Fehler der Methode fast ganz zum Verschwinden bringt. Im Zersetzungsgefässe hat Vf. immer so wenig als möglich Luft gelassen und dasselbe zum bei Weitem grösseren Theil mit Wasser ausgefüllt. Er giebt zu, dass bei Herstellung völlig gleicher Temperaturen im Innern des Zersetzungsgefässes u. des U-Rohres es einerlei ist, ob viel oder wenig Luft im Zersetzungsgefässe bleibt, allein, wenn man die Methode einmal so weit verschärft, wie es nach den jetzt gemachten Erfahrungen möglich ist, so ist das auch in Rechnung zu ziehen, dass die Luft Zehntausendstel von ihrem Volum an Kohlensäure und im Laboratorium noch mehr enthalten kann. Vf. macht daher schliesslich auch auf diesen Punkt und auch auf den Um-

stand aufmerksam, dass bisher überhaupt noch nicht untersucht worden ist, welchen Einfluss die im Wasser gelöste Kohlensäure auf die Genauigkeit der Stickstoffbestimmung mittels des Azotometers hat. Diese Lücke ist noch auszufüllen. (Ztschr. f. anal. Chem. 14. 247.)

**C. und L. Voit** und **J. Forster**, Ueber die *Bestimmung des Wassers* mittels des Pettenkofer'schen Respirationsapparates. Pettenkofer hat bei der Prüfung seines Apparates auf seine Genauigkeit durch in ihm verbrennende Stearinkerzen für $CO_2$ sehr genaue Resultate erhalten (höchstens Fehler von 1 p. c.), dagegen zeigte sich für $H_2O$ stets ein Minus, das bis zu 30 p. c. steigen kann. Die Vff. fanden nun selbst nach Einführung verschiedener Verbesserungen, namentlich der Aenderung der Wasserabsorptionsapparate (es dienen dazu Kölbchen von ca. 120 C.-C. Inhalt mit eingeschliffenen Glasstöpseln u. darin eingeschliffenen Röhren, mit Bimstein gefüllt, der mit Schwefelsäure getränkt ist) immer noch ein erhebliches Deficit und zwar wachsend mit der Menge der verbrennenden Stearinsäure. Als nun direct eine bestimmte Menge Wasserdampf in die Kammer eingeleitet wurde, fand sie sich in den Absorptionsapparaten bis auf ca. 3 p. c. vor. Offenbar verbrennt die Stearinsäure also nicht vollständig zu Kohlensäure und Wasser, sondern es bleibt entweder Wasserstof oder auch Grubengas unverbrannt und entgeht somit der Wasserbestimmung. Bezüglich der Versuchsdaten selbst sowie der kritischen Besprechung der Versuche von Hennberg und Regnault und Reiset muss auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Biol. 10. 126; Med. C.-Bl. 13. 879.)

**W. Kent**, Ueber die Ermittelung der *chemischen Zusammensetzung der Hohofengase und Hohofenschlacken*. Die einem Hohofen zugeführten Materialien sind Kohle, Eisenerze, Kalkstein (oder andere Zuschläge), Luft und Wasser (Feuchtigkeit); seine Producte sind Eisen, Schlacke und Gase (Gichtgase, Uebergase). Das Verfahren des Vf's., die Zusammensetzung der Gase und Schlacken zu ermitteln, besteht lediglich in einer Berechnung der innerhalb einer bestimmten Zeit dem Ofen zugeführten Gewichtsmenge eines jeden Elementes, von welcher man die in dem während dieser Zeit producirten Roheisen enthaltene Gewichtsmenge derselben Elemente abzuziehen hat. Die Differenz zerfällt dann in zwei Theile, deren einer auf die flüchtigen, deren anderer aber auf die nicht flüchtigen Substanzen kommt. Den flüchtigen Antheil bilden die Gase, den nicht flüchtigen die Schlacken. Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich die procentische Zusammensetzung der Producte leicht ableiten. Bestimmter ausgedrückt lauten diese Sätze folgendermaassen: Die in den Ofen aufgegebenen Materialien sind Kohlen, welche wesentlich aus Kohlenstoff, nebst etwas Wasserstoff, Schwefel, nicht flüchtigen Silicaten und Feuchtigkeit bestehen; ferner Eisenerze, bestehend aus Eisen, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Kiesel und Silicaten; Kalkstein, Kalkerde, Kohlensäure, zuweilen auch Kieselsäure, Magnesia und Thonerde enthaltend; endlich noch Luft, welche aus Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt, auch Feuchtigkeit, aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehend, mit sich führt. Die aus dem Gestelle des Hohofens erhaltenen Producte sind Roheisen, bestehend aus den Elementen Eisen, Kohlenstoff, Kiesel, Schwefel, Phosphor etc., und Schlacken, welche die Silicate von Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisen etc, vielleicht nebst Phosphor, Schwefel etc. enthalten. Die aus der Gicht entweichenden Gase bestehen aus Sauerstoff, welcher aus der Luft, aus dem Erze und zu einem kleinen Theile von der Zersetzung der Kieselsäure herrührt, die ihren Kiesel- (Silicium-) Gehalt an das Eisen abgegeben hat, ferner aus Kohlenstoff, und zwar, mit Ausnahme des an das Eisen des Roheisens getretenen Antheiles, aus dem ganzen in der Kohle und dem Kalksteine enthalten gewesenen Kohlenstoffe; aus Wasserstoff, von der Kohle und der Feuchtigkeit der Luft herrührend, und aus Stickstoff, welcher in der dem Ofen zugeführten atmosphärischen Luft enthalten war und aus demselben unverändert wieder entweicht. Möglicher Weise finden sich in den vorstehenden Annahmen kleine Fehler, und absolut richtige Resultate darf man von der in Rede stehenden Methode überhaupt nicht erwarten, da manche von den in den Ofen gelangenden Substanzen unter gewissen Bedingungen flüchtig, unter anderen nicht flüchtig sind, wie Schwefel, Phosphor, Zink und Stickstoff; ebenso kann ein kleiner Antheil der nicht flüchtigen Elemente in Form von Staub mit den Gichtgasen (und der Tümpelflamme etc.) entweichen. Diese Fehler sind indessen so klein, dass sie unberücksichtigt bleiben können, und die Methode ist offenbar für die meisten Zwecke, wie z. B. zur Bestimmung der Heiskraft der Gase und zur Beurtheilung der Beschaffenheit der Schlacke hinlänglich genau. Zur Prüfung dieser Methode hat der Vf. eine Berechnung von der Zusammensetzung der Gichtgase und der Schlacken des Alfreton-Hohofens in England auf Grund einer Berechnung der in Percy's Metallurgie gelieferten Daten ausgeführt. Diese letzteren sind: die chemische Zusammensetzung der Kohle, des Erzes u. des Zuschlagskalkes, sowie die Angabe, dass je 140 Thle. des erzeugten Roheisens 390 Thle. Steinkohle, 420 Thle. Eisensteine und 170 Thle. Zuschlagskalksteine erforderten. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

| Erz | | Steinkohle | | Zuschlagskalk | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kieselsäure | 25,77 | Kohlenstoff | 74,98 | Kalkerde | 54,4 |
| Eisenoxyd | 60,24 | Wasserstoff | 4,73 | Kohlensäure | 42,9 |
| Thonerde | 6,58 | Sauerstoff | 10,01 | Magnesia | 0,6 |
| Kalkerde | 3,51 | Stickstoff | 0,18 | Thonerde | 0,8 |
| Magnesia | 3,19 | Wasser | 7,49 | Feuchtigkeit und | |
| Kali | 0,74 | Silicate | 2,61 | Verlust | 1,3 |
| Mangan | Spuren | Kali | 0,07 | | |
| | 100,03 | | 100,07 | | 100,00 |

Diese Daten sind unvollständig, da sie weder eine Analyse des mit dieser Beschickung erblasenen Roheisens, noch das Gewicht der in den Ofen gelangten Gebläseluft und den Feuchtigkeitsgehalt derselben angeben. Um die Berechnung zu ermöglichen, musste der Vf. diese Angaben ergänzen, und dies geschah in nachstehender Weise. Das Roheisen soll 94 p. c. Eisen, 4 p. c. Kohlenstoff und 2 p. c. Kiesel enthalten. Da in den Analysen der Beschickungsmaterialien kein Schwefel und Phosphor angegeben ist, so kann auch von diesen Körpern nichts im Roheisen enthalten sein. Die Gewichtsmenge der dem Ofen zugeführten Gebläseluft lässt sich berechnen, wenn man die von Percy gegebene Analyse der Gase als richtig annimmt. Die Columne I giebt die von Letzterem ausgeführte Volumanalyse, II die auf Gewichtsprocente reducirten Resultate derselben und III die procentische Menge der entfernteren Bestandtheile an:

| | I. | II. | | III. |
|---|---|---|---|---|
| Stickstoff | 55,35 | 57,35 | Stickstoff | 57,35 |
| Kohlensäure | 7,77 | 12,67 | Kohlenstoff | 16,61 |
| Kohlenoxyd | 25,97 | 26,79 | Sauerstoff | 24,53 |
| Sumpfgas | 3,75 | 2,24 | Wasserstoff | 1,51 |
| Wasserstoff | 6,73 | 0,50 | | |
| Oelbildendes Gas | 0,43 | 0,45 | | |
| | 100,00 | 100,00 | | 100,00 |

Der in den Gasen enthaltene Kohlenstoff rührt von der Steinkohle und dem Kalksteine her. Wenn 1,44 p. c. des Kohlenstoffes der Kohle an das Eisen traten, um dem letzteren einen Kohlenstoffgehalt von 4 p. c. zu ertheilen, so gingen die übrig bleibenden 73,54 p. c. Kohlenstoff oder $390 \times 0{,}7354 = 286{,}81$ Thle. Kohlenstoff für je 140 Thle. des producirten Roheisens in die Gase. Da der Kalkstein 42,9 p. c. Kohlensäure oder 11,7 p. c. Kohlenstoff enthielt, so musste er $170 \times 0{,}117 = 19{,}89$ Thle. Gas geben. Demnach enthielten die Gase auf je 140 Thle. producirten Roheisens 286,81 + 19,89 = 306,70 Thle. Kohlenstoff. Da diese 306,70 Thle. 16,61 p. c. vom Gesammtgewichte der gebildeten Gase ausmachen, so wird das letztere nach der Proportion gefunden:

$$16{,}61 : 100 = 306{,}70 : x, \text{ woraus } x = 1846{,}5.$$

Die Feuchtigkeit möge zu 1 p. c. von dem Gewichte der verbrauchten Luft gerechnet werden, also zu 13,75 Thln.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Berechnung der Zusammensetzung der Gase und Schlacken; die Zahlen wurden durch Multiplication der Gewichtsmenge eines jeden zur Erzeugung von je 140 Thln. Roheisen aufgegebenen Materiales mit der procentischen Menge aus jedem der in diesem Materiale enthaltenen Elemente gewonnen.

Man vergleiche nun die Berechnung der Zusammensetzung der Gase (S. 794) mit den gefundenen Resultaten der von Percy gegebenen Analyse, wie nachstehend:

| | Kohlenstoff | Wasserstoff | Sauerstoff | Stickstoff |
|---|---|---|---|---|
| Durch Rechnung | 16,00 | 1,22 | 27,53 | 55,25 |
| Durch Analysiren | 16,61 | 1,51 | 24,53 | 57,35. |

Eine Analyse der Schlacken giebt Percy nicht. — Die durch Rechnung gefundenen Resultate stimmen mit den Ergebnissen der Analyse so nahe überein, als dies bei so vielen in der Ermangelung genügender, wirklich thatsächlicher Anhaltspunkte nothwendigen Annahmen nur irgend erwartet werden konnte. Um das Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung der Hohofengase auf dem Wege der Rechnung gründlich prüfen zu können, würde es einer längere Zeit hindurch fortgeführten vollständigen Reihe von Analysen bedürfen. — Die im Vorstehenden beschriebene Methode führt zu genauen Ergebnissen nicht, wenn man, anstatt der entfernteren, die nähere Zusammensetzung der Gase ermitteln will, da man von vornherein nicht wissen kann, ob der Wasserstoff in freiem Zustande oder an Kohlenstoff oder Sauerstoff gebunden vorhanden ist. Wenn indessen bei Anwendung von Anthracit als Brennmaterial die Beschickung kein Wasser enthält, und der Wasserstoffge-

| | Kohlenstoff | Wasserstoff | Sauerstoff | Stickstoff | Kieselsäure | Kali | Thonerde | Kalkerde | Magnesia | Eisen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Steinkohle 390 Thle. | 292,42 | 21,67 | 65,01 | 0,70 | 10,18 | 0,27 | — | — | — | — |
| Eisenstein 420 „ | — | — | 75,89 | — | 108,23 | 3,11 | 27,46 | 14,74 | 13,40 | 177,11 |
| Zuschlagskalk 170 „ | 19,89 | 0,26 | 54,99 | — | — | — | 1,86 | 92,48 | 1,02 | — |
| Luft 1374,51 „ | — | — | 316,24 | 1658,27 | — | — | — | — | — | — |
| Feuchtigkeit 13,75 „ | — | 1,52 | 12,22 | — | — | — | — | — | — | — |
| | 312,31 | 23,46 | 524,35 | 1658,97 | 119,41 | 3,38 | 29,00 | 107,22 | 14,42 | 177,11 |
| Weniger Eisen 140 „ | 5,60 | — | +3,20 | — | Si—2,80<br>O —3,20 | — | — | — | — | 131,60 |
| | 306,71 | 23,46 | 527,55 | 1658,97 | 113,41 | 3,38 | 29,00 | 107,22 | 14,42 | 45,51 |
| Wen. Schlacke 312,94 „ | — | — | — | — | 113,41 | 3,38 | 29,00 | 107,22 | 14,42 | 45,51 |
| Bleiben Gase 1916,69 „ | 306,71 | 23,46 | 527,55 | 1658,97 | | | | | | |
| Procentische Zusammensetzung der Gase | 16,00 | 1,22 | 27,53 | 55,25 | | | | | | |
| Procentische Zusammensetzung der Schlacke | — | — | — | — | 36,24 | 1,08 | 9,28 | 34,26 | 4,60 | 14,54 |

halt der Hohofengase sehr gering ist, so lässt sich die nähere Constitution der letzteren sehr annähernd bestimmen, da alsdann der Kohlenstoff in Verbindung mit Sauerstoff als Kohlensäure und Kohlenoxyd zugegen sein wird, deren Mengen wiederum von dem Kohlenstoffe und Sauerstoffgehalte der Gase bedingt werden. (Pol. J. **218.** 332.)

**A. Heynsius,** Ueber die *quantitative Bestimmung des Eiweisses in thierischen Flüssigkeiten.* Vf. hat vor Kurzem zur Prüfung auf Eiweiss empfohlen, die Flüssigkeit mit Essigsäure anzusäuern, mit Kochsalzlösung zu versetzen und dann zu erhitzen: das Eiweiss wird dabei so vollständig abgeschieden, dass im Filtrate kein Eiweiss mehr nachweisbar ist. Es lässt sich vermuthen, dass man nach diesem Verfahren das Eiweiss auch quantitativ bestimmen könne. Diese Vermuthung hat sich dem Vf. jedoch nicht bestätigt: beim Auswaschen des salzhaltigen Albumins löst sich ein Theil desselben auf und ist im Waschwasser nachweisbar. Steigert man die zugesetzte Salzmenge, so steigt auch der Verlust an Eiweiss. Ebenso giebt die Methode von Scherer und Berzelius nach Vf. zu niedrige Zahlen wie auch Liebrius angegeben hat. Für die beste Bestimmungsmethode hält Vf. die Fällung der genau neutralisirten Flüssigkeit mit Alkohol; der Alkohol fällt allerdings stets Salze mit — diese müssen in dem Eiweiss durch Auswaschen bestimmt und in Abzug gebracht werden. Für manche Flüssigkeiten, z B. Harn, ist eine solche Correctur aber unstatthaft, da durch den Alkohol auch organische Substanzen niedergeschlagen werden, die nicht Eiweiss sind. Vf. empfielt daher die Reinigung der Flüssigkeit durch Dialyse und Bestimmung des Trockenrückstandes. Auch das so erhaltene Eiweiss enthält noch etwas Asche, die vom Vf. zu 2 p. c. geschätzt wird. Bei Lösungen von Hühnereiweiss, Serumeiweiss, Paraglobulin in Kochsalzlösung gelöst, ergab sich ein etwas höherer Gehalt an Eiweiss, als er bei den günstigsten Bedingungen nach Kochsalz und Essigsäurezusatz durch Erhitzen erhalten wurde. (Med. C.-Bl. **13.** 889.)

## 8. Technische Chemie.

**C. Wittenström,** *Regenerativ-Schweissofen.* (Pol. J. **218.** 308.)

**T. Wrigthson,** Eine neue Form des *Gichtaufzuges für Hohöfen.* (B.- und Hüttenm.-Ztg. **34.** 424.)

**Raschette's** *Eisenröstofen.* (B.- und Hüttenm.-Ztg. **34.** 419.)

**H. Wurtz,** Eames' *Schweissofen* mit Petroleumfeuerung. (B.- und Hüttenm.-Z. **34.** 418.)

**Fr. Bode,** Ueber die *Bildung von wasserfreier Schwefelsäure* bei Verbrennung von Schwefelkies. Vf. bespricht zunächst die Versuche von Scheurer-Kestner (C.-Bl. 1875. 402) und zeigt dann durch Citate aus Plattner's Werk: Die metallurgischen Röstprocesse (1856), dass dieser bereits jenen Entstehungsprocess experimentell durchforscht hat. Hierauf erwähnt er noch ähnliche Versuche von Fortmann. (Pol. J. **218.** 322.)

**G. Lunge,** Ueber *Sulphatöfen* mit Gasheizung. (Pol. J. **218.** 303.)

**Buhe,** Ueber Fortschritte der *Gasreinigung.* (Pol. J. **218.** 367.)

**H. Frühling,** Ueber die *Verwendbarkeit des Wasserglases in der Bautechnik.* (Pol. Centralbl. **29.** 1354.)

**J. Hanamann,** Die *Surrogatbrauerei.* (Pol. J. **218.** 345.)

**S. Jenny,** *Türkischrothfärberei.* Forts. (Must.-Ztg. **24.** 346.)

**W. Eitner,** *Schwefelnatrium in der Gerberei.* (Pol. J. **218.** 355.)

**Wagner,** *Japanischer Lack.* (Pol. J. **218.** 361.)

**Ch. Lauth,** Das *Färben der Wolle mit Methylgrün.* Das Methylgrün, erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl oder von salpetersaurem Methyl auf Methylviolet, hat wie sein Vorgänger, das Jodgrün, in der Seiden- und Baumwollfärberei eine ausgedehnte, in der Wollfärberei dagegen fast gar keine Anwendung gefunden, weil es an einer richtigen Vorschrift hierfür fehlte. Lauth kam nun schon im J. 1871 zu dem Resultate, dass die Wolle vor dem Färben mit diesem Anilingrün eine besondere Präparation erfordere. Er behandelte dieselbe mit einer kochenden Lösung von unterschwefligsaurem Natron und einer Zinkverbindung, fand jedoch später, dass unterschwefligsaures Natron für sich allein mit einem schwachen Zusatze von Schwefelsäure dieselben, wenn nicht bessere Dienste leiste. Im Bulletin de Mulhouse, 1875. 422 spricht L. geradezu die Ansicht aus, dass der auf diese Weise in und auf der Wolle niedergeschlagene Schwefel sich gegen das Anilingrün wie ein förmlicher Mordant verhalte.

Das hierauf basirte neue Verfahren, welches schon in einer Anzahl von Wollfärbereien sich bewährt hat, besteht nun darin, dass man die Wolle ungefähr 1/4 Stunde mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, 3 Grm. auf 600 Grm. Wasser, auskocht und dann, wenn die Wolle ganz von der Flüssigkeit durchdrungen ist, einen Zusatz von 2 Grm. Schwefelsäure giebt. Das Bad muss nach dem Herausnehmen der Wolle ganz klar sein, und versteht es sich von selbst, dass das anzuwendende Gefäss für diese Präparation nicht aus Kupfer, Eisen oder Blei bestehen darf. Wird die Lösung des unterschwefligsauren Natrons zu stark genommen, so verliert die Wolle an Griff, sie fühlt sich eigenthümlich reich an, geht ein u. gleichzeitig schadet der Ueberschuss des Schwefels der resultirenden

Nuance; das Grün erscheint nachher ebenso matt, wie wenn man zu wenig Schwefel auf der Wolle fixirt hat. Nach dieser Operation wird gewaschen und die Wolle ist zum Färben oder Bedrucken fertig. Zu bemerken ist nur noch, dass eine vollkommen reine Wolle vorausgesetzt ist; die geringste Spur einer Metallverbindung würde ein Schwärzen derselben verursachen, und müsste eine so verunreinigte Wolle vor der eigentlichen Präparation mit einer schwachen Salzsäure behandelt werden.

Das Färben geschieht ohne weiteren Zusatz mit einer wässerigen Lösung des Methylgrüns, wenn man ein bläuliches Grün zu erhalten wünscht; handelt es sich aber um eine gelbere Nuance, so wird zuerst Pikrinsäure aufgesetzt, und dann empfiehlt es sich, um eine saure Reaction des Farbbades zu erzielen, demselben einen Zusatz von essigsaurem Zink zu geben, auf 600 Grm. Wasser 0,07 Grm. Pikrinsäure und 0,6 Grm. essigsaures Zink. Nach dem Gelbfärben wird derselben Flotte etwas essigsaures Natron zugefügt und hernach mit 0,2 Grm. krystallisirtem Methylgrün ausgefärbt. Je nach dem Verhältnisse, in welchem man die beiden essigsauren Salze anwendet, hat es der Färber in seiner Gewalt, aus derselben Flotte bald gelbliche, bald bläuliche Nuancen zu färben.

Bemerkenswerth sind noch die Schlussbetrachtungen Lauth's, in welchen er darauf aufmerksam macht, dass nur der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel, wie er durch Säuren aus unterschwefligsauren Salzen frei gemacht wird, als Mordant für Methylgrün auf Wolle fungirt. Behandelt man die auf obige Weise präparirte Wolle mit Schwefelkohlenstoff, so verliert dieselbe in keiner Weise die Eigenschaft, das Anilingrün aus der Farbflotte auszuziehen; andererseits liefert die Präparation der Wolle mit einer Auflösung von Schwefelblumen in Schwefelkohlenstoff oder auch die Passage durch eine Polysulphuretlösung mit darauf folgendem Säurebade nur schlechte Färberresultate — um Nichts besser, als wenn man die Wolle gar nicht präparirt. (Pol. J. 218. 354.)

---

## Ueber die Verwendbarkeit des Broms in der Hydrometallurgie, der Probirkunst und der chemischen Technologie,

von

Rud. Wagner.

(Fortsetzung.)

VII. In der Verarbeitung der Metalle kann das Brom mannigfaltige Verwendung finden. Von den Fällen, die besonders hervorgehoben zu werden verdienen, seien folgende angeführt:

1. Färben des Goldes. Die aus Bijouteriegold hergestellten Gegenstände oder auch die nach dem gewöhnlichen Verfahren der Feuervergoldung vergoldete Bronce zeigen nach dem Poliren häufig eine Farbe, welche von der des Feingoldes wesentlich verschieden ist; sie erscheinen meist röthlich, weiss oder blassgelb. Um diesen Legirungen nun die hochgelbe Farbe des Goldes zu ertheilen, pflegt man sie durch Siedenlassen in einer Flüssigkeit, der sogen. Goldfarbe, zu färben. Durch diese Manipulation, die man sogar vor einigen Jahren noch bei der Herstellung der 20- und 10-Markstücke in den deutschen Münzwerkstätten anwendete, von der ungerechtfertigten Ansicht ausgehend, eine Goldmünze, wenn auch legirt, müsse das Ansehen einer Feingoldmünze haben, hat es der Goldwaarenfabrikant u. der Gürtler in der Hand, je nach der herrschenden Mode oder auf besonderen Wunsch der Abnehmer durch zweckmässige Abänderung seines Färbeverfahrens die Oberfläche seiner Waare in feingoldgelber Farbe oder in bronceähnlicher oder endlich in mehr oder weniger messinggelber Farbe erscheinen zu lassen. Aus der grossen Anzahl von Vorschriften zur Herstellung der Goldfarbe lässt sich das Princip leicht erkennen; die wesentlichen Bestandtheile sind stets ein Alkalinitrat und Kochsalz, sowie ein sauer reagirendes Sulphat, wie Alaun und Ferrisulphat, welches letztere aus dem Nitrate kleine Mengen von Schwefelsäure und aus dem im Ueberschusse angewendeten Chlorüre eine gewisse Menge Chlorwasserstoffsäure frei machen soll, wodurch in Folge von Königswasserbildung etwas Chlor frei wird. Das Chlor soll einen Theil

des in der Legirung enthaltenen Kupfers und Silbers und auch etwas Gold lösen und letzteres sodann als ein dünnes Häutchen Feingold auf der Oberfläche der Legirung wieder absetzen.

Da es sich bei dem Goldfärben nur darum handelt, die Oberfläche des Metallobjectes anzugreifen und diese goldreicher zu machen, so könnte man glauben, dass durch genügend verdünntes Königswasser dasselbe Resultat in einfacherer Weise zu erzielen sein würde. Die von mir früher unter Beiziehung von Praktikern aus der Nürnberger Metallindustrie angestellten Versuche haben jedoch dargethan, dass dem nicht so ist. Aus praktischen Gründen ist es nöthig, dass die dem Processe der Goldfärbung unterworfenen Gegenstände vollkommen rein aus der Farbe kommen und nicht erst mit der Bürste behandelt, resp. gereinigt werden müssen. Bei Anwendung von Königswasser anstatt der „Goldfarbe" überzieht sich aber die Oberfläche mit einer zwar sehr dünnen, aber fest anliegenden Schicht von Chlorsilber, die man kaum auf mechanische Weise entfernen kann, ohne die Oberfläche zu verletzen. Die Beseitigung des Chlorsilberüberzuges durch die gewöhnlichen Lösungsmittel des Silberchlorides, durch Ammoniak und durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium gab ganz unbefriedigende Resultate, wie ich glaube aus dem Grunde, weil der Ueberzug ein Gemisch ist von Chlorsilber mit Kupferchlorür. Das in den auf empirischem Wege gefundenen und bewährten Vorschriften zur Herstellung der Goldfarbe stets im Ueberschusse sich findende Kochsalz hat daher eine Doppelfunction, es soll nämlich nicht blos das zum Auflösen der Metalle erforderliche Chlor liefern, sondern es hat auch noch die Aufgabe, in ähnlicher Weise wie bei der Silbergewinnung nach dem Augustin'schen Verfahren der Wasserlaugerei, das auf der Oberfläche sich absetzende Chlorsilber zu lösen.

Es bedarf keiner weiteren Erörterung, dass man in dem Brom ein vortreffliches Mittel zu einer rationellen Goldfarbe besitzt, wenn man der wässerigen Lösung derselben ein das Bromsilber (und das vielleicht gleichzeitig entstehende Kupferbromür) auflösendes Bromür zusetzt. Nach den angestellten Versuchen sind hierzu Bromcalcium, Brombarium und Brommagnesium besonders geeignet. Eine Lösung von 1,0 Grm. Brom und 25 Grm. Bromcalcium (oder 30 Grm. Bromkalium) in 1000 C.-C. Wasser dürfte als Goldfarbe zu empfehlen sein. Die zu färbenden Gegenstände lässt man 3—5 Minuten unter fortwährendem Bewegen in der Flüssigkeit verweilen und spült sie nach dem Herausnehmen in reinem Wasser ab. Bei Legirungen von Gold und Silber ist ein Abspülen in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, um die Vertiefungen der Oberfläche von vielleicht zurückgebliebenen Spuren von Bromsilber zu befreien, rathsam.

Aus dem erschöpften Bade, in welchem sich Silber als Bromsilber-Bromcalcium und Gold als Goldbromid findet, wird das Silber durch Verdünnen der Flüssigkeit mit der zehnfachen Wassermenge in Form von Bromsilber und das Gold durch Zusatz von Eisenvitriol gefällt, nachdem die letzten Spuren von freiem Brom durch schweflige Säure beseitigt wurden.

2. Aetzen von Kupfer und Stahl. Durchblättert man die neuesten Handbücher und Handwörterbücher der Technologie u. die technischen Journale, so findet man, dass es an Vorschriften zum Aetzen der Metalle, namentlich Stahl u. Kupfer, nicht fehlt. Es ist dabei nur zu bedauern, dass die meisten der gegebenen Vorschriften ihren Zweck nur mangelhaft erfüllen, viele derselben sind sogar geradezu unbrauchbar. Die modernen Gewerbemuseen und speciell das inmitten der Metallindustrie stehende Nürnberger Museum haben es sich zur dankbaren Aufgabe gemacht, die empirischen Recepte, die sich auf die Veränderung der Oberfläche der Metallarbeiten beziehen, einer kritischen Sichtung zu unterwerfen. Es steht somit sicher zu erwarten, dass auch von den vielen Vorschriften zum Metallätzen, die, einer ewigen Krankheit gleich, von Geschlecht zu Geschlecht in den Handbüchern sich fortschleppen, nur eine geringe Anzahl sich über dem Wasser erhalten wird.

Bei meinen Arbeiten über Verwendung des Broms in den Metallgewerben habe ich Bromlösungen und Bromverbindungen zum Aetzen der Metalle versucht. Beim Aetzen von Stahl hat sich eine Lösung von 1 Thl. Brom in 100 Thl. Wasser vortrefflich bewährt, obgleich in gewissen Fällen, wo Bromdämpfe vermieden werden müssen, einer Quecksilberbromidlösung (1 : 30) der Vorzug zu geben ist.

Zum Aetzen von Kupfer möchte ich eine Lösung von Brom in verdünnter Salzsäure empfehlen.

3. Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass das Brom zum Bronciren und Patiniren von Kupfer und gewissen Kupferlegirungen (namentlich Phosphorbronce), zum Brüniren und Abbeizen von Eisenobjecten und zum Schwarzfärben von Silber und Silberlegirungen mit Vortheil wird angewendet werden können. Der durch Brom auf Silberarbeiten hervorgerufene schwarze Ueberzug möchte zu kunstgewerblichen Zwecken besonders zu berücksichtigen sein. Bei gravirten und guillochirten Flächen lässt sich durch Brom ein nielloähnlicher Effect erzielen.

Durch eine wässerige Bromlösung lässt sich Weissblech moiriren, doch stand bei den Versuchen, die ich im Kleinen anstellte, die Schönheit der Zeichnung der Krystallflächen der mit Anwendung von Salpetersäure erzielten weit nach. (Deutsche Ind.-Ztg. 1875. 433; vom Vf. mitgetheilt.)

---

## Kleine Mittheilungen.

**Ueber Kieseritwäsche und Darstellung der Kieseritsteine**, von G. Krause. Der Kieserit, $MgSO_4.H_2O$, hat gegenwärtig in Stassfurt u. Leopoldshall zwar nur eine beschränkte Verwendung, die aber als erprobt eine durchaus sichere zu nennen ist. Die Fabrik Wüstenhagen u. Co. bei Stassfurt fabricirt aus ihrem Bittersalze, und zwar jährlich ungefähr 500000 Kgrm. Ausserdem wird er fast ausschliesslich zur Glaubersalzfabrication und zur Kieseritwäsche gebraucht. Erstere beruht auf der Umsetzung von Magnesiumsulphat und Chlornatrium in Natriumsulphat und Chlormagnesium, wenn beide in Lösung und bei niedriger Temperatur auf einander einwirken. Bei höheren Temperaturgraden krystallisiren andere Sulphate (Bittersalz, Kaliummagnesiumsulphat) heraus. Die Kieseritwäsche, von welcher hier die Rede sein soll, hat die Aufgabe, den Kieserit aus den Abraumsalzrückständen, welche bei der Chlorkaliumfabrication abfallen, auszuscheiden, damit man ihn dann zu anderen Zwecken verwerthen könne.

Man sucht nur den Kieserit zu erhalten, welcher sich in den Abraumsalzen als verunreinigende Beimengung befindet. Die Abraumsalze, wie sie aus der Grube gefördert und von den chemischen Fabriken verarbeitet werden, bestehen im Allgemeinen aus:

| | |
|---|---|
| Carnallit | 55—60 p. c. |
| Kieserit | 13—15 „ |
| Steinsalz | 25—30 „ |
| Anhydrit, Thon, Eisen, Sand | 1—2 „ |

Eine grössere Durchschnittsprobe ergab bei der Analyse:

| | |
|---|---|
| Chlorkalium | 16,46 |
| Chlornatrium | 23,08 |
| Chlormagnesium | 20,70 |
| Magnesiumsulphat | 15,02 |
| Calciumsulphat | 2,17 |
| Unlösliches | 1,27 |
| Wasser | 21,30 |
| | 100,00. |

Nachdem aus den Abraumsalzen das Chlorkalium gewonnen ist und gleichzeitig Chlornatrium und Chlormagnesium mit in Lösung gegangen sind, verbleibt in den Lösekesseln eine graue Masse, welche kurzweg der „Rückstand" genannt wird. Je nach dem Betriebe ist die Quantität desselben verschieden, ungefähr 30—40 p. c. Ebenso ist seine Zusammensetzung nicht immer dieselbe; gewöhnlich hat er folgende Bestandtheile:

| | |
|---|---|
| Chlorkalium | 9,32 |
| Chlornatrium | 33,18 |
| Chlormagnesium | 9,97 |
| Magnesiumsulphat | 25,66 |
| Calciumsulphat | 6,35 |
| Unlösliches | 8,67 |
| Wasser | 6,85 |
| | 100,00. |

Dies ist das Rohproduct, welches bei der Kieseritwäsche in Anwendung kommt. Die Verarbeitung desselben geschieht in folgender Weise.

Man unterwirft unmittelbar die frischen Rückstände einem Waschprocesse, um zu vermeiden, dass der darin enthaltene Kieserit durch längeres Liegen an der Luft Wasser aufnehme und Bittersalz bilde, wodurch er leicht löslich und gleichfalls ausgewaschen würde. Die Wäsche hat den Zweck, möglichst alle anderen Bestandtheile in Lösung zu bringen und hinweg zu führen, den Kieserit dagegen ungelöst zurückzulassen. Dieser ist in kaltem Wasser fast unlöslich, zerfällt aber bei der Behandlung mit demselben in ein feines Pulver.

Der Rückstand wird aus dem Lösekessel in einen viereckigen eisernen Kasten von ca. 1,2 Mtr. Höhe und ca. 1,25 Mtr. oberer und 1,05 Mtr. unterer Weite geworfen, dessen Boden ein aus 1 Cmtr. von einander abstehenden Stäben bestehender Rost bildet. Der Kasten ist in ein flaches Gefäss eingesetzt, von welchem eine geneigt liegende Rinne nach einem ebenfalls und in derselben Richtung, aber nicht so stark geneigten Siebe führt, indem sie über dem obersten Theile desselben ausmündet. Dieses Sieb befindet sich über einem Reservoir. Unmittelbar über dem Kasten liegt ein mit drei Reihen von Löchern versehenes Rohr, aus welchem Wasser auf den in den Kasten eingefüllten Rückstand spritzt; derselbe löst sich desto leichter, je heisser er ist. Es hinterbleiben nur 0,4 bis 0,5 p. c. (von den angewendeten Abraumsalzen) Unlösliches, vorzugsweise aus grossen Stücken Steinsalz bestehend. Mit geringer Mühe lassen sich diese auch vorher durch Aussuchen beseitigen. Die entstandene Lösung und kleine ungelöste Theilchen gelangen durch die Zwischenräume der Roststäbe in das flache Gefäss und aus diesem durch die Rinne auf das Sieb. Dieses besteht aus einem Drahtgeflechte mit einer Maschenweite von 1 Mmtr. im Quadrate, welches in einen Holzrahmen eingespannt ist. Zweckmässiger ist es, wenn nur die Längsdrähte vorhanden sind, und zwar in einer Entfernung von 3 Mmtr. von einander; in je einem Abstande von 10 Cmtr. sind sie in der Quere mit einem dünnen Drahtseile verbunden. Auf dem Siebe bleiben ungelöst zurück: Anhydritkrystalle, ausserdem Boracitkrystalle, dichter Boracit (Stassfurtit), Thon, Steinsalzstückchen, etwas Kieserit und mechanische Verunreinigungen.

Die grösste Menge des Kieserits und die Flüssigkeit, welche Chlormagnesium, Chlorkalium, Chlornatrium, etwas Gyps und Bittersalz in Lösung enthält, gehen durch das Sieb und gelangen in das Reservoir (oder statt dessen in eine im Boden gemauerte flache viereckige Grube). Der fein geschlämmte Kieserit setzt sich sofort ab, während die Lösung durch eine oben am Reservoir angebrachte Oeffnung beständigen Abfluss hat und durch ein Rohr und eine Rinne fortgeführt wird. Das Reservoir ist in mehrere Abtheilungen getheilt; ist eine davon mit Kieserit gefüllt, so verlegt man die Rinne nach der anderen Abtheilung. Die 0,5 p. c. Steinsalz in dem Kasten, 0,1 p. c. Anhydrit etc. auf dem Siebe, sowie die Lösung aus dem Reservoir werden nicht nutzbar gemacht. Der abgesetzte Kieserit aber wird ausgeworfen, tüchtig durcheinander gearbeitet und sofort geformt. Die konischen Formen sind von Holz oder Eisen, oben und unten offen; sie besitzen zwei lange u. zwei kürzere Wände, an welchen letzteren zwei Handhaben angebracht sind. Die Länge beträgt unten 35, oben 30 Cmtr. Die Form wird auf den gepflasterten Boden gesetzt, der Kieserit mittels eines Spatens eingedrückt und die Form dann abgezogen. Der Kieserit erhärtet sofort. Nach vollständigem Austrocknen der Steine, wozu einige Stunden erforderlich sind, werden sie durch einen Schlag mit einer Hacke vom Boden getrennt. Ein Kieseritstein dieser Grösse wiegt 25 bis 28 Kgrm. Das Formen des Kieserits zu viereckigen Steinen hat den Zweck, dem billigen Materiale eine transportable Gestalt zu geben, um ein Verpacken in Säcke, Fässer etc. zu sparen.

Die chemische Zusammensetzung des Fabrikates ist folgende:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Magnesiumsulphat | 59,90 | 59,40 |
| Calciumsulphat | 8,89 | 2,48 |
| Chlornatrium | 2,17 | 1,37 |
| Unlösliches | 12,71 | 10,48 |
| Wasser | 16,33 | 26,32 |
| | 100,00 | 100,000 |

Das Unlösliche besteht aus Thonschlamm und kleinen Anhydritkrystallen. Bei der analytischen Untersuchung hat man darauf zu sehen, den Kieserit eine Stunde lang mit Wasser auszukochen, da er sonst nicht ganz in Lösung gehen, sondern theils im Rückstande bleiben würde.

Durch andere Analysen wurden folgende Daten erhalten:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| $MgSO_4$ | 59,40 | 60,42 | 55,92 | 58,77 | 58,11 p. c. |
| $H_2O$ | 24,07 | 25,51 | 26,21 | 27,17 | 28,66 „ |

Der Kieserit im calcinirten Zustande enthält:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| $MgSO_4$ | 81,45 | 77,64 p. c. |
| $H_2O$ | 1,48 | 2,40 „ |

Der Kieserit muss möglichst rein gewaschen werden u. namentlich frei von Chlornatrium sein; ein Gehalt von 5 p. c. und darüber macht ihn bröckelig. Die Stellung des Rohres, welches bei der Kieseritwäsche das Wasser zuführt, muss eine derartige sein, dass das ausströmende Wasser direct, gleichmässig und ununterbrochen den Rückstand benetzt. Wird der ausgeworfene Kieserit nicht gut durchstochen oder zu lange liegen gelassen, so wird er ebenfalls bröckelig. Eine zu kleine Maschenweite des Drahtsiebes ist aus dem Grunde unvortheilhaft, weil dann zu viel Kieserit zurückbleibt. Im Winter erhärtet er nicht so leicht wie im Sommer, da er weniger Wasser aufnimmt. Das Erhärten des Kieserits zu einer steinharten cementartigen Masse beruht darauf, dass er noch 1 Mol. Wasser aufnimmt, krystallisirt und somit gebunden wird. Es entsteht darnach die Verbindung $MgSO_4.H_2O + x\,(MgSO_4.2\,H_2O)$. Bei dem Erhärten geht eine bedeutende Wärmeentwickelung vor sich.

Die Ausbeute an Kieserit beträgt 8,9 bis 10 p. c. von den angewendeten Abraumsalzen oder zwei Drittel des in diesen enthaltenen Kieserits. Von dem Rückstande werden mithin 25 p. c. Kieserit gewonnen, 2 p. c. Unlösliches erhalten und 73 p. c. Salze gelöst.

Der Kieserit, welcher mit einem Preise von 50 bis 70 Pf. pro 100 Kgrm. in den Handel kommt, findet mannigfaltige Verwendung. Er bildet im rohen Zustande das Material für die Bittersalzfabrication. Man lässt die Steine möglichst lange an der Luft liegen, wodurch sie mehr Wasser aufnehmen und leichter löslich werden, und löst sie in eisernen Kesseln mit Siebboden durch Einleiten von Dampf auf. Nachdem die Lösung sich abgesetzt hat, wird sie in hölzerne Bottiche geleitet, hier auskrystallisirt, das Bittersalz in Körbe gethan, durch Abbrausen mit Wasser von der anhängenden Mutterlauge befreit, abtropfen gelassen, in einer geheizten Stube auf Horden gebreitet und bei 20—25° getrocknet. Wird das Salz nicht vielfach gewendet, so beschlägt es leicht, wodurch das schöne Aussehen desselben beeinträchtigt wird. Will man den Kieserit in angegebener Weise in derselben Fabrik gleich weiter verarbeiten, so wird er nicht erst geformt.

Die Kieseritsteine gehen nach England, wo sie zur Appretur verwendet werden. Mit Düngesalzen werden sie im gemahlenen Zustande vermischt, wenn diese einen bestimmten Gehalt an Magnesiumsulphat haben sollen. Endlich dienen sie zur Darstellung von anderen Sulphaten. Auch sollen sie neuerdings zum Beschweren der Seide und Wolle verwendet werden.

Man hat bei dem Kieserit die Bemerkung gemacht, dass er in Wasser leichter löslich ist, wenn er calcinirt, somit einer hohen Hitze ausgesetzt war. Deswegen wird er auch in diesem Zustande exportirt. (Pol. C.-Bl. **29**. 1157.)

## Technische Notizen.

**Die Gasfeuerung** oder die rationelle Construction industrieller Feuerungsanlagen. Nach dem Französ. von A. Fichet und unter Berücksichtigung der in Deutschland erzielten Betriebsresultate bearbeitet von **L. Ramdohr**. Während für den Gasbetrieb die Regenerativ-Gasfeuerung ausgezeichnete Dienste leistet, so ist sie für kleinere Feuerungen, z. B. bei Dampfkesseln, keramischen Oefen, Knochenkohle-Glühöfen etc. meist nicht am Platze. Hierbei muss die directe Gasfeuerung aushelfen, und mit deren Verbesserung durch Fichet befasst sich die vorliegende Schrift. Von denselben werden als Hauptregeln zur Erzielung einer möglichst vollständigen Verbrennung in kürzester Zeit bezeichnet: die möglichst innige Berührung des Brennstoffes mit dem Sauerstoffe und eine derartige stetige Erhaltung einer so hohen Temperatur, dass die chemische Verwandtschaft der Stoffe, die miteinander in Verbindung treten sollen, zur vollsten Geltung gelangen kann. Dem entsprechend müssen, und dieses ist das Princip der Fichet'schen Feuerung, brennbare Gase und Luft in einem stark glühenden Raume (Verbrennungskammer) gemischt u. hier verbrannt, dann die zu erhitzenden Objecte, z. B. Dampfkessel, nur mit den bereits vollständig verbrannten Gasen, welche keinen Ueberschuss von Luft enthalten dürfen, in Berührung gebracht werden. Es wird dadurch eine vollständige Rauchverbrennung erreicht. Nach diesem Principe sind Constructionen für Leuchtgasretorten, Oefen zum Glühen von Knochenkohle etc. mitgetheilt, welchen in einem zweiten Hefte solche für keramische Zwecke u. Cementbrennöfen folgen sollen. Zu der F.'schen Originalarbeit hat der Bearbeiter eigene Bemerkungen, sowie aus Steinmann's Compend. d. Gasfeuerung einen Braunkohlen-Vergasungsofen und nach Aron's Beschreibung den Orsat'schen Apparat zur Gasuntersuchung beigefügt. (B.- und H.-Ztg. **34**. 370.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Jan. 22

No. 51. **Chemisches Central-Blatt.** 22. December 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Ueber den gegenwärtigen Stand der Schwefelkohlenstoff-Industrie, von O. Braun. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

# Wochenbericht.

## 1. Allgemeines und Physikalisches.

**G. Planté**, Ueber die *Bildung des Hagels*. (C. r. **81**. 616.)

**H. Meidinger**, Die Fortschritte in der *künstlichen Erzeugung von Kälte u. Eis*. Forts. 3. *Kälte durch Expansion*. — Aufbewahrung des Eises. (Pol. J. **218**. 230.)

**H. Schwarz**, Ueber ein einfaches *Pyrometer*. Es war die Aufgabe gestellt, zur Bestimmung der Temperatur der durch den Locomotivschornstein abziehenden Gase ein einfaches Pyrometer zu construiren, das einmal den heftigen Erschütterungen während der Fahrt widerstehen und ferner die Ablesung der während der Fahrt stattgehabten höchsten Temperatur beim Anhalten auf der Station gestatten müsste. Vf. schlug folgende Einrichtung vor. Aus Stahl wird durch Abdrehen ein schwach konischer Bolzen gebildet, dessen Seiten eine ganz geringe Neigung gegen die Achse haben. Derselbe lässt sich, das dünnere Ende nach oben, mittels eines eingeschraubten Hakens innerhalb der Rauchbüchse aufhängen. Auf diesen Bolzen passt ein Ring von Messing oder Zink, dessen innere Seite genau auf das spitze Ende des Stahlconus aufgeschliffen ist. Auf dem Stahlconus ist eine genau getheilte Scala angebracht; eine feine Spitze, auf dem Ringe angeschraubt, dient als Scalenzeiger. Da der Ausdehnungscoëfficient des Messings und des Zinks grösser ist als der des Stahls, so sinkt der Ring beim Erwärmen herab, und durch Versuche lässt sich auf empirischem Wege eine Scala herstellen, welche die Maximaltemperatur abzulesen gestattet. Vf. nimmt als Vorzug dieses Apparates nur das in Anspruch, dass er unter den obwaltenden schwierigen Verhältnissen eine Schätzung der Temperatur möglich macht; sonst giebt er ihn in seinen Unvollkommenheiten der Kritik bereitwillig preis. (Pol. J. **218**. 216.)

**F. Frerichs**, Ueber eine *verbesserte Waage mit Balken aus Aluminium*. Vf. theilt zunächst Beobachtungen mit, welche angestellt wurden, um die Vorzüge und Nachtheile der seit langer Zeit in Gebrauch befindlichen langarmigen Waagen mit denen der zuerst durch Bunge eingeführten kurzarmigen zu vergleichen. Die Vorzüge der ersteren sind folgende: Sie behalten ihren Nullpunkt auch bei schwankender Temperatur fast unverändert bei, wogegen die Bunge'sche Waage bald um einen Theilstrich links, bald um einen solchen rechts vom Nullpunkte schwingt; ferner wechselt die Empfindlichkeit der langarmigen Waagen bei Temperaturschwankungen nur unmerklich, wogegen die der kurzarmigen sehr veränderlich ist. Diesen Mängeln gegenüber gewähren letztere jedoch den grossen Vortheil, dass sie bei gleicher Belastung und gleicher Empfindlichkeit viel rascher schwingen als die langarmigen. Vf. hat nun versucht, eine Waage zu construiren, welche die Vortheile beider Waagen vereint. An Stelle des Bunge'schen Waagebalkens, welcher aus vielen Stücken verschiedener Metalle zusammengefügt ist (woraus sich jedenfalls die wechselnde Empfindlichkeit und auch der wechselnde Nullpunkt erklären) construirt er einen solchen aus Aluminium, welcher bei einer Tragfähigkeit von 500 Grm. mit Inbegriff der stählernen Schneiden und der Zunge aus demselben Metalle ein absolutes Gewicht von 33 Grm. besass. Ferner adoptirte er für die Arretirungsvorrichtung das bei langen Waagen gebräuchliche System, nach welchem die Unterlage für die Mittelschneide fest ist. Diesen Verbesserungen wurden

die übrigen Theile der Waage angepasst. Eine von dem Mechaniker F. Sartorius in Göttingen ausgeführte Waage dieser Art, welche Vf. seit 2½ Jahren benutzt, hat sich vollständig bewährt. Bei Belastungen bis zu 50 Grm. auf jeder Seite lässt sie ein Uebergewicht von $^1/_{10}$ Mgrm. noch mit Sicherheit erkennen. Bei höherer Belastung nimmt ihre Empfindlichkeit um Weniges ab. Ihren Nullpunkt behält sie Wochen hindurch unverändert bei. Im Laufe der Zeit hat Sartorius noch weitere Verbesserungen angebracht. So verwendet er jetzt eine Legirung von 95 p. c. Aluminium mit 5 p. c. Silber für den Waagebalken, welche sich besser verarbeiten lässt. Endlich führt Vf. noch an, dass er zur Ausgleichung der kleinen Gewichtsunterschiede unter 0,01 Grm. an Stelle der Reitervorrichtung die Torsion eines feinen Drahtes benutzt hat. Dieser wurde mit der Achse des Waagebalkens verbunden, so dass er die Verlängerung desselben bildet. Das horizontal nach vorn geführte Ende des Drahtes ist mit einem Torsionskreise verbunden, welcher durch eine passende Vorrichtung mit dem obersten Ende der Tragsäule des Waagebalkens verbunden ist. Durch Drehen kann man dem Drahte die erforderliche Torsion geben. Ein Nonius erleichtert das genaue Ablesen der angewendeten Torsion. Durch einen einmaligen Versuch wurde festgestellt, um wie viel Grade der Draht nach rechts tordirt werden musste, um bei einem in der linken Schale der Waage befindlichen Uebergewichte von 0,01 Grm. das Gleichgewicht wieder herzustellen. Bei dem vom Vf. verwendeten Drahte war eine Torsion von 40° erforderlich. Durch Division durch 10, resp. 100 wurden hieraus die den kleineren Gewichten entsprechenden Torsionswinkel berechnet und in einer kleinen Tabelle zusammengestellt. Um mit dieser Waage genau zu wägen, legt man zuerst so viel Gewichte auf, als dem zu wägenden Gegenstande bis auf 0,01 Grm. entspricht, so dass für letzteren noch ein Uebergewicht bleibt. Dann dreht man den Torsionskreis, wodurch der Balken in Schwingung geräth und das Uebergewicht ausgeglichen wird. Bei einiger Uebung lassen sich mit diesem Instrumente Wägungen ausserordentlich rasch ausführen, da das Arretiren der Waage bei Gewichtsdifferenzen unter 0,01 Grm. ganz wegfällt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass sich die Elasticität des Drahtes während 3—4 Wochen auch bei starkem Tordiren unverändert erhält. Der Mechaniker Sartorius hat sich diese Waagen mit Einwilligung des Vfs. patentiren lassen und liefert dieselben auf Bestellung. (Ann. Chem. **178**. 365.)

## 2. Allgemeine Chemie.

**E. J. Maumené**, *Wärmemengen*, welche bei dem *Mischen von Olivenöle mit conc. Schwefelsäure* entstehen. (C. r. **81**. 575.)

**A. v. Trentinaglia**, Bestimmung der *latenten Schmelzwärme des unterschwefligsauren Natrons*, sowie der *spec. Wärmen* dieses Salzes im festen u. geschmolzenen Zustande. An den erhaltenen Resultaten wird gezeigt, dass Person's Formel für die Abhängigkeit der latenten Schmelzwärme von den beiden spec. Wärmen und der Schmelztemperatur nur dann auf dieses Salz anwendbar ist, wenn man die darin vorkommende Constante 160 durch die Zahl 293 ersetzt. (Wien. Anz. 1875. 206.)

**F. Hess**, Ueber die Bestimmung der *Entzündungstemperatur explosiver Stoffe*. Vf. beschreibt zunächst eine Modification des bisher ziemlich allgemein angewendeten Verfahrens, welches darin besteht, die zu untersuchenden Körper in Probirröhrchen einzuschliessen u. in einem Metall- oder Paraffinbade langsam zu erhitzen. Hierbei erleidet der Körper schon, während er in dem Bade langsam bis zur Explosion erhitzt wird, eine Veränderung, so dass die so gefundene Temperatur nicht mehr der Explosionstemperatur des unveränderten Körpers entspricht. Hierauf hat schon Abel aufmerksam gemacht, indem er fand, dass Schiessbaumwolle, welche man langsam von 100° an erhitzt, schon bei 180° explodirt, während die Entzündung bei rascher Erwärmung erst bei 250° erfolgt. Diese Fehlerquelle beseitigt Vf. durch sein in der Originalabhandlung näher beschriebenes Verfahren. Er findet damit die Explosionstemperatur der reinsten Schiessbaumwolle gleich 250°, die des Kieselguhr-Dynamits 230° und die von Schultze's Pulver 220,75°.

Ferner beschreibt Vf. eine Modification des von Leygue und Champion (C.-Bl. 1872. 75) angewendeten Verfahrens, nach welchem der zur Bestimmung der Entzündungstemperatur dienende, an einem Ende erhitzte Metallkörper aus einem Platinbleche von angemessenen Dimensionen besteht, welches man von der einen Seite her mit der Flamme eines Gasrohres erhitzt. Die Mittel, um eine immer gleiche Erhitzung zu erzielen, werden angegeben. Auf der Oberfläche des Bleches ritzt man eine empirisch gefundene Scala ein, welche das Thermometer entbehrlich macht. (Pol. J. **218**. 227.)

## 4. Organische Chemie.

**Jul. Grabowski**, Ueber *Chloralid* und *unlösliches Chloral*. Die Darstellung des Chloralids gelingt am besten nach folgendem Verfahren: 1 Thl. rauchender Schwefelsäure wird mit 3 Thln. Chloral so lange gekocht (in einer Retorte mit Tubulus und aufsteigendem

Kühler), bis die Temperatur der Mischung 105° C. erreicht. Die Reaction erfolgt in diesem Falle sehr leicht und verläuft nach der Gleichung

$$3\,C_2HCl_3O + S_2O_7H_2 = C_6H_2Cl_6O_2 + 2SO_3ClH + ClH + CO.$$

Durch Destillation trennt man das Chloralid von dem Schwefelsäureoxychlorid und krystallisirt es zur völligen Reinigung aus siedendem Alkohol um. Es bildet lange Prismen von schwachem, beim Erwärmen durchdringendem Geruche, schmilzt bei 114—115° und siedet bei 268° (734 Mmtr.). Mit rauchender Salpetersäure gekocht löst es sich darin auf; beim Erkalten krystallisirt jedoch die unveränderte Substanz wieder aus. Mit Wasser zersetzt es sich in zugeschmolzenen Röhren nach mehrtägigem Erhitzen auf 200°, unter theilweiser Verkohlung und Bildung von Salzsäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Mit Anilin mehrere Stunden auf 180° erhitzt, bildet Chloralid eine rothe Masse, aus welcher durch Wasser viel salzsaures Anilin gelöst wird mit Zurücklassung eines schmierigen Rückstandes. Die Dampfdichtebestimmung ergab 11,30; die Formel $C_6H_2Cl_6O_2$ verlangt 11,15. Diese Formel wurde bereits von Städeler aufgestellt und von Kekulé durch genaue Analysen bestätigt. St. erhielt aus Chloralid durch Einwirkung von Aetzkali nur Chloroform und ameisens. Kalium; danach ist das Cl nur in Chloroformgruppen darin enthalten. Andererseits geht aus einer kurzen Notiz Wallach's (Ber. Chem. Ges. 6. 118) hervor, dass das Chloralid keine Hydroxylgruppen enthält. Betrachtet man endlich die Bildungsart des Chloralides, so sieht man, dass zu viel Schwefelsäure das Chloral vollkommen zu Kohlenoxyd und Salzsäure zersetzt nach der Gleichung $C_2HCl_3O + S_2O_7H_2 = 2CO + 3ClH + 2SO_3$; nimmt man aber 1 Mol. Schwefelsäure auf 3 Mol. Chloral, so erfolgt die Reaction nach der oben angegebenen Gleichung; aber in diesem letzteren Falle kann man die Reaction in drei Phasen zerlegen:

a. $S_2O_7H_2 + C_2HCl_3O = 2SO_3 + 2CO + 3ClH$
b. $2SO_3 + 2CO + 3ClH + 2C_2HCl_3O = C_6H_2Cl_6O_2 + 2SO_3ClH + CO + ClH.$

Wird das Erhitzen weiter über 105° fortgesetzt, so wirkt $SO_3ClH$ auf die Chloroform-, resp. Chloralgruppen des Chloralids und man erhält:

c. $2SO_3ClH + C_2HCl_3O = S_2O_5Cl_2 + 2CO + 3ClH$

oder zusammengefasst:

$$2S_2O_7H_2 + 6C_2HCl_3O = C_6H_2Cl_6O_2 + 2S_2O_7Cl_2 + 7CO + 8ClH.$$

Nimmt man aber auf 1 Mol. $S_2O_7H_2$ 8 Mol. $C_2HCl_3O$, so hat man:

a. $S_2O_7H_2 + 2C_2HCl_3O = S_2O_5Cl_2 + 4CO + 4ClH$
b. $4CO + 6C_2HCl_3O = 3C_6H_2Cl_6O_2 + CO_2$,

oder zusammen:

$$S_2O_7H_2 + 8C_2HCl_3O = 3C_6H_2Cl_6O_2 + S_2O_5Cl_2 + CO + 4ClH.$$

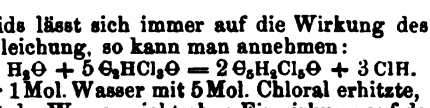
Vf. hat bei diesem Versuche neben Chloralid eine Flüssigkeit erhalten, die bei 145° siedete, sich mit Wasser zu Schwefelsäure und Salzsäure nur langsam zersetzte, also wesentlich verschieden von dem $SO_3ClH$ war und seinen Eigenschaften nach dem $S_2O_5Cl_2$ entsprach. Es wird also immer ein Theil des Chlorals zu Kohlenoxyd und Salzsäure zersetzt, und das entstehende Kohlenoxyd verbindet sich mit dem Ueberschusse des Chlorals zu Chloralid. Man konnte also erwarten, dass bei Anwendung von 10 Mol. $C_2HCl_3O$ auf $S_2O_7H_2$ kein Kohlenoxyd entweichen wird, weil

$$S_2O_7H_2 + 10C_2HCl_3O = 4C_6H_2Cl_6O_2 + 4ClH$$

oder

a. $S_2O_7H_2 + 2C_2HCl_3O = S_2O_5Cl_2 + 4CO + 4ClH$
b. $4CO + 8C_2HCl_3O = 4C_6H_2Cl_6O_2.$

Die Reaction scheint jedoch keinenfalls vollkommen zu verlaufen, denn bei directem Versuche blieb immer noch sehr viel Chloral und Kohlenoxyd unverbunden. Stellt man aber alle bekannten Thatsachen zusammen, so ist die wahrscheinlichste Molecular-gruppirung für das Chloralid die folgende:



Die Bildung des Chloralids lässt sich immer auf die Wirkung des Wassers zurückführen. Nehmen wir die letzte Gleichung, so kann man annehmen:

$$H_2O + 5C_2HCl_3O = 2C_6H_2Cl_6O + 3ClH.$$

Indess konnte Vf., als er 1 Mol. Wasser mit 5 Mol. Chloral erhitzte, durchaus kein Chloralid erhalten. Gleichwohl ist das Wasser nicht ohne Einwirkung auf das Chloral. Vollkommen trockenes Chloral lässt sich, in einer Röhre eingeschmolzen, Jahre lang unverändert aufbewahren; sobald aber Feuchtigkeit zutritt, bemerkt man schon nach einigen Stunden die Bildung des unlöslichen Chlorals, und zugleich entsteht auch Salzsäure. Die Entstehung der letzteren kann hier nur durch die Bildung des Chloralids erklärt werden, da kein inter-

mediäres Product zwischen Chloral und Chloralid bekannt ist. Liebig und Dumas haben für ihr unlösliches Chloral Zahlen erhalten, welche mit der Formel $C_6H_4Cl_6O_4$ ziemlich gut stimmen. Existirte dieser Körper wirklich, so hätte man für die Chloralidbildung

a. $3C_2HCl_3O + H_2O = C_6H_4Cl_6O_4 + ClH$
b. $C_6H_4Cl_6O_4 + 2C_2HCl_3O = 2C_5H_2Cl_6O_2 + 2ClH$.

Schon Städeler hat behauptet, dass die Producte von Liebig und Dumas nur ein mit Chloralid verunreinigtes Chloral waren. Um die Natur dieser Körper nicht zweifelhaft zu lassen, hat sie Vf. von Neuem dargestellt, mit Wasser und Alkohol ausgekocht und ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und analysirt; es ergab sich die Formel $C_2HCl_3O$. Nach Kolbe soll das unlösliche Chloral durch Erhitzen auf 180° in einer zugeschmolzenen Röhre in das gewöhnliche umgewandelt werden. Vf. hat vorgezogen, diese Umwandlung in einem Hofmann'schen Apparate im luftleeren Raume vorzunehmen. Jedoch selbst bei Anwendung des Anilindampfes war die Dissociation zu schwach, so dass Naphtalindampf angewendet werden musste. Die Dampfdichtebestimmung ging dann sehr glatt und es wurde gefunden $D = 5{,}00$, während die Dampfdichte des gewöhnlichen Chlorals 5,12 verlangt. Nach Beendigung des Versuches blieb in dem Eudiometer eine farblose Flüssigkeit, die schon im Wasserdampfe die Dampfdichte des gewöhnlichen Chlorals zeigte. Die Bildung des Chloralides und des unlöslichen Chlorals sind also zwei ganz verschiedene Processe, die bei dem Zusammentreffen des Wassers mit einem grossen Ueberschusse von Chloral zu gleicher Zeit verlaufen können. Was aber die Bildung des unlöslichen Chlorals betrifft, so bemerkt Vf noch Folgendes. Wäre nicht Wasser, sondern die geringen Spuren der Salzsäure die Hauptursache des Polymerisirens des Chlorals, so sollte die Polymerisation weiter fortschreiten, ohne weiteren Zutritt der Feuchtigkeit. Wenn man jedoch die Röhren zuschmilzt, gleichgültig, ob das Chloral schon zum Theil polymerisirt ist, so hört die Polymerisation auf, sobald die angezogene Feuchtigkeit sich mit dem Chloral zu Chloralid und Salzsäure umgesetzt hat. Oeffnet man die Röhre wieder, so setzt sich die Polymerisation wieder fort. Es können also nur die geringen Spuren des Wassers und dessen Wanderung zwischen den Chloralmolekülen als die Hauptbedingung der Polymerisation betrachtet werden. Und man kann sogar annehmen, dass hier Chloral selbst dieselbe Rolle spielt, wie z. B. Schwefelsäure, Zinkchlorid, Salzsäure etc. bei der Polymerisation der anderen Aldehyde. Die Wirkung der letzten Substanzen scheint nur darauf zu beruhen, dass sie den Ueberschuss des Wassers beseitigen und nur dadurch die Wanderung der übrig bleibenden Wasserspuren verursachen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1433.)

**Jul. Grabowski**, Ueber die Einwirkung des *Chlors auf Aceton*. Bei der Darstellung von Dichloraceton machte Vf. die Beobachtung, dass, wenn trocknes, genau zwischen 56 und 57° C. siedendes Aceton bei gewöhnlicher Temperatur mit trocknem Chlorgase gesättigt, hierauf im Chlorstrome auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich der Destillation unterworfen wird, Anfangs viel Wasser und viel Dichloraceton übergeht und später das Thermometer bis auf 150° C. steigt. Zwischen 170 und 180° geht in grosser Menge ein im Wasser untersinkendes und an der Luft sich bräunendes Product *A* über. Bei weiterer Destillation entweicht viel Salzsäure und die zwischen 180—210° übergehende Flüssigkeit *B* wurde gleich in der Vorlage ganz schwarz. Im Kolben blieb endlich eine kohlige Masse, die nicht weiter destillirt werden konnte, zurück. Aus den bis 170° siedenden Destillaten wurden durch Fractioniren zuerst reines Dichloraceton und darnach ein zwischen 130 und 140° siedendes Destillat erhalten. Es wäre dies darnach das gleiche Product, welches einerseits Mulder, andererseits Barbaglia erhielt. Bei wiederholter Destillation dieses Productes fiel das Thermometer stets, bis zuletzt fast die ganze Menge sich als reines, bei 120° C. siedendes Dichloraceton erwies. Es geht hieraus hervor, dass das feste Dichloraceton von Barbaglia, sowie das zwischen 135 u. 140° siedende von Mulder und das von Markownikoff nur polymere Modificationen (wie auch Barbaglia vermuthete) des gewöhnlichen Acetons sein müssen. Aus der Fraction *A* wurde durch Behandlung mit verdünnter Chromsäuremischung, Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_3H_7Cl_3O$ erhalten. Dieselbe ist fast farblos, siedet constant bei 186° (735 Mmtr.), hat ein spec. Gewicht von 1,330 bei 29°, ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar und wird von conc. Schwefelsäure unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt. Dieser Körper ist seiner empirischen Zusammensetzung nach isomer mit dem Amylchloral. Dieses müsste bei der Oxydation mit Aetzkali Chloroform und Buttersäure oder Isobuttersäure geben. Als Vf. seine Substanz mit starkem Aetzkali behandelte, konnte er unter den Spaltungsproducten das Chloroform durch die Siedepunktsbestimmung und den Geruch, sowie die Isonitrilbildung mit Anilin und alkoholischer Kalilauge constatiren. Buttersäure konnte nicht aufgefunden werden. Wäre die Molecularstructur dieser Verbindung $CCl_3CH_2CH_2COOCH_3$ oder $CCl_3CH{<}\begin{matrix}CH_3\\COOCH_3\end{matrix}$, so hätte man hier ein

dreifach gechlortes *Propyl- oder Isopropylmethylketon*. Was die Entstehung dieser Verbindung betrifft, so scheint sie auf einer eigenthümlichen Condensation des Acetons zu beruhen:

$$5\,C_3H_6O + 7\,Cl_2 = 3\,C_5H_7Cl_3O + 2\,H_2O + 5\,ClH.$$

Die Fraction *B* wurde nach dem Entfärben mit Chromsäuremischung mit Wasser gewaschen und mit überhitztem Wasserdampfe bei 180° überdestillirt. Das so erhaltene fast farblose Product, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt, ging ganz zwischen 200 und 230° über, wobei sich jedoch viel Salzsäuredämpfe entwickelten und eine theilweise Zersetzung erfolgte. Durch Fractioniren isolirte Vf. einen zwischen 205 und 210° siedenden Antheil, dessen Zusammensetzung der Formel des *Trichlormesityloxydes*, $C_9H_7Cl_3O$, ziemlich gut entspricht. Die Dampfdichte wurde gleich 7,55 gefunden (ber. 7,0). Ob der Körper indess wirkliches Trichlormesityloxyd ist, muss erst durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden. Er ist eine schwere, fast farblose Flüssigkeit; Siedep. 206—208°, spec. Gew. 1,326 bei 26°. Färbt sich beim Destilliren dunkelviolet, hellt sich jedoch nachher wieder auf; wird von conc. Kalilauge heftig zersetzt, wobei ein harziges braunes Product von aldehydischem Geruche entsteht. Das Trichlormesityloxyd selbst riecht scharf, durchdringend, dem Dichloraceton ähnlich. Von conc. Schwefelsäure wird es braun gefärbt, gleichzeitig entweicht Salzsäure und tritt vollkommene Zersetzung ein. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1438.)

**W. Heintz**, Ueber eine *vierte Acetonbasis*, das *Isotriacetonamin*. (Ann. Chem. **178**. 326.)

**W. Heintz**, Ueber das *Triacetonamin* und einige seiner Salze. (Ann. Chem. **178**. 305.)

**W. Heintz**, Ueber den *Diacetonalkohol*. (Ann. Chem. **178**. 342.)

**B. Tollens**, Bemerkungen zu der vorläufigen Mittheilung von Linnemann und Penl: Die *Oxydationsproducte des Akroleïnbromides durch Salpetersäure*, C.-Bl. 1875. 690. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1448.)

**B. Tollens**, Ueber den *Schmelzpunkt der β-Dibrompropionsäure*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1452.)

**J. A. Roorda Smit**, Einwirkung des *schwefligsauren Ammons auf Nitrobenzol*. Diese Reaction ist bereits von Hilkenkamp, sowie von Carius studirt. Beide erhielten Krystalle, der Erstere Nadeln, welche wesentlich aus sulphanilsaurem Ammon, $C_6H_5NH.SO_2NH_4$, bestanden. Letzterer erhielt das Ammonsalz der Disulphanilsäure, $C_6H_5N(SO_2NH_4)_2$. Vf. wiederholte die Versuche nach den Methoden beider Forscher und erhielt eine sehr geringe Ausbeute an Krystallen, deren Analyse mit der ersteren Formel übereinstimmt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1442.)

**C. Forst**, Ueber die *Darstellung von Stilben* u. die dabei auftretenden Ueberproducte. Vf. giebt eine vergleichende Untersuchung über die verschiedenen Darstellungsweisen des Stilbens mit besonderer Berücksichtigung der quantitativen Ausbeute: 1. Erhitzen von Benzylsulphid (Märcker); 2. Erhitzen von Bariumphenylacetat unter Zusatz von Schwefel Radziszewski); 3. Stilben aus Toluol (Lorenz). (Ann. Chem. **178**. 370.)

**C. Lorenz**, Ueber die *Darstellung von Stilben*. Erwiderung gegen Forst. In der vorstehend citirten Abhandlung spricht sich Forst u. A. ungünstig über die Methode des Vf's. aus, nach welcher man Stilben durch Erhitzen von Toluol mit Bleioxyd darstellt. Forst erhielt statt der erwarteten Ausbeute von 16 p. c. nur sehr wenig Stilben, dafür aber eine so grosse Menge harziger theerartiger Producte, dass er diesen Weg bald wieder verliess. Nebenbei hebt er noch den Uebelstand hervor, dass dass die Condensation einleitende Bleioxyd nicht lange vorhält, sondern in verhältnissmässig kurzer Zeit zu metallischem Blei reducirt wird, dessen Entfernung aus den Röhren noch mit Schwierigkeiten verbunden sein kann. Vf. hat über seine Methode ausführlich in seiner Inauguraldissertation berichtet und ausserdem eine kurze Notiz in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. gegeben (vgl. C.-Bl. 1874. 660). Er verweist auf jene Arbeit u. hält seine Ansicht, dass die von ihm beschriebene Methode die beste und einfachste der bis jetzt bekannten sei, aufrecht. Neuere in Gemeinschaft mit Blumenthal ausgeführte Versuche haben dies ebenfalls bestätigt. Schliesslich bemerkt Vf. noch, dass das Stilben nach seiner Methode bereits in der Kahlbaum'schen Fabrik in Berlin mit gutem Erfolge dargestellt worden ist. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1455.)

**J. A. Roorda Smit**, Einwirkung von *Chlorschwefel auf Anilin*. Diese Reaction ist schon von Claus und Kral untersucht. Diese liessen beide Substanzen in Schwefelkohlenstoff auf einander einwirken, um die Heftigkeit der Reaction zu mindern. Vf. wandte statt dessen wasserfreien Aether an. Hierbei wurden salzsaures Anilin, Schwefel und in Aether unlösliche Producte niedergeschlagen. Die ätherische Lösung wurde durch Filtriren hiervon geschieden. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein öliger Rückstand, der auf 180—183° erhitzt ein wenig Anilin, und bei 220—230° ein gelbliches Oel von sehr unangenehmem Geruche gab. Im Destillate von 220—270° schieden sich Krystalle aus, die durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt wurden. Diese Krystalle waren theils weisse, seidenglänzende Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol (Schmelzp. 105°), theils hellgelbe Prismen, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. Die Menge derselben war indess zu gering, um eine genauere Prüfung zu gestatten. Vf. destillirte hierauf die ölartigen Reactionsmassen nach Entfernung des Aethers im Vacuum einer Wasserluftpumpe. Bei 180—185° ging ein gelbliches Oel über, dessen Geruch zugleich an Senföl und Anilin erinnerte und

löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und verdünnter Salzsäure war. Das Oel entfärbt Bromwasser, während eine Trübung entsteht, wie von ausgeschiedenem Schwefel. Mit $PtCl_4$ entsteht in der wässerigen Lösung ein Niederschlag von seidenglänzenden Nadeln. Acetyl- und Benzoylchlorür reagiren schon in der Kälte und geben krystallinische Derivate. Bei gewöhnlichem Luftdrucke ist die ölartige Verbindung nicht ohne Zersetzung flüchtig. Sie färbt sich grünlich an der Luft. Die Analysen stimmen mit der Formel $C_{12}H_{12}N_2S$. Vf. nennt die Substanz *Thioanilid*, weil er vermuthet, dass ihr die Structur $C_6H_5NH—S—NH.C_6H_5$ zukommt. Die Reaction, nach welcher das Thioanilid entsteht, lässt sich vielleicht durch die Gleichung $4C_6H_5NH_2 + S_2Cl_2 = (C_6H_5NH)_2S + 2C_6H_5NH_2HCl + S$ ausdrücken.

Dem Acetyl- und Benzoylderivate kommen folgende Formeln zu:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}N—S—N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_6O\end{matrix}\right\}N—S—N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_5O\end{matrix}\right.$$

Jenes ist isomer mit dem Diacetylthioanilin von Merz und Weith, welche dasselbe durch Einwirkung von Acetylchlorür auf Thioanilin erhielten. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1445.)

**A. Steiner**, Ueber die *isomeren Tribenzhydroxylamine*. Durch die Untersuchungen von W. Lossen ist die Existenz zweier Tribenzhydroxylamine festgestellt worden. Nach den gegenwärtig herrschenden theoretischen Anschauungen lässt sich von der Formel

durch Substituirung der drei Wasserstoffatome durch Benzoyl nur eine Verbindung ableiten. Eine metamere könnte, wie bereits von Lossen hervorgehoben, in der Weise gedacht werden, dass der Stickstoff mit fünf Affinitäten in Wirkung träte. Sie würde die rationelle Formel

erhalten. Um Aufschluss über die Verhältnisse der beiden von Lossen als α- und β-Tribenzhydroxylamin bezeichneten Verbindungen zu erhalten, hat Vf. eine genauere Untersuchung derselben unternommen. Dieselbe hat ergeben, dass sich beide Körper bei chemischen Untersuchungen verschiedener Art wesentlich gleichartig verhalten. Es ist daher wenig wahrscheinlich, dass diese Verbindungen metamere sind. Vielleicht sind sie polymer; doch fehlt es bei dem indifferenten Charakter und der Unmöglichkeit, diese Verbindung in Gasform zu erhalten, an Anhaltspunkten, um dies zu entscheiden. Ausserdem wird ja bekanntlich auch bei derartigen Verbindungen die Annahme einer sogenannten physikalischen Isomerie für zulässig gehalten. Zum Schlusse bemerkt Vf., dass noch eine dritte Form von Tribenzhydroxylamin zu existiren scheint. (Ann. Chem. **178**. 225.)

**H. Salkowski**, Ueber die *Usninsäure*. Nachdem eine Untersuchung von Paterno über diese Säure durch einen Vortrag auf dem diesjährigen Gelehrtencongresse angekündigt worden ist, sieht sich Vf. veranlasst, einige vorläufige, allerdings noch nicht zum Abschlusse gekommene Resultate einer Untersuchung zu veröffentlichen, die ihn bereits seit langer Zeit beschäftigt. Er beschreibt zunächst die Methode der Darstellung und die Resultate der Elementaranalysen. Obwohl letztere gut übereinstimmten, so passte die daraus zu berechnende Formel doch nicht mit der von Hesse aufgestellten u. von Stenhouse bestätigten $C_{18}H_{18}O_7$, sie ergab vielmehr einen bedeutenden Mindergehalt an Wasserstoff (fast 1 p. c.) und auch zu wenig Kohlenstoff. Nun ist hier zu bemerken, dass sämmtliche bisher veröffentlichte Analysen der Usninsäure weniger Wasserstoff ergeben haben, als die obige Formel verlangt, obwohl immer noch erheblich mehr als die Analysen des Vfs. Da nun der Schmelzpunkt seiner Säure (193—195°) niedriger liegt als der von anderen Autoren beobachtete (203°) und die weiter unten zu besprechenden Derivate mehr für eine Formel mit $C_{18}$ als für die zu seinen Analysen stimmende Formel $C_{17}H_{16}O_7$ sprechen, so ist er geneigt, anzunehmen, dass die von ihm analysirte Säure noch nicht völlig rein gewesen ist, und er lässt daher zunächst die Frage nach der Formel der Usninsäure noch offen. Von Salzen wurden genauer untersucht das Kalium-, Natrium-, Barium- und Strontiumsalz. Die Usninsäure zeichnet sich im Vergleiche mit anderen Flechtensäuren durch ihre relative Beständigkeit aus, welche wie Orsell- und Evernsäure schon bei gemässigter Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme resp. Abspaltung von Kohlensäure in kleinere Moleküle zerfallen. Bei der Usninsäure konnte eine analoge Zersetzung erst durch vorsichtiges Schmelzen mit Kalihydrat unter Zusatz von etwas Wasser bewirkt werden. Hierbei entsteht eine wohlcharakterisirte Säure, deren Analyse, abgesehen von einem auch hier sich zeigenden Deficit an Wasserstoff, am besten der Formel $C_9H_{10}O_4$ ($C_9H_8O_4$?) entspricht. Sie wäre hiernach isomer mit der Everninsäure, Veratrumsäure, Umbellsäure und Hydrokaffesäure. Neben dieser Säure entsteht beim Schmelzen mit Kali immer mehr oder weniger Essigsäure, etwas Kohlensäure und geringe Mengen harzartiger Producte. Orcin u. dgl. konnte nicht aufgefunden werden. Dies scheint dafür zu sprechen, dass die neue Säure das einzige primäre Zersetzungsproduct ist und die Usninsäure somit 18 At. C enthält ($C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = 2C_9H_{10}O_4$?). Wird die Usninsäure im Wasserstoff oder Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzt, so setzt sich unmittelbar hinter der erhitzten Stelle der Röhre ein gelbes, zum Theil aus langen Nadeln bestehendes Sublimat an. Durch Umkrystallisiren

aus verdünntem Alkohol erhält man sie in glänzenden, gelben, mehrere Cmtr. langen Nadeln, die bis 176° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether u. Alkohol, weniger in Benzol, fast unlöslich in Wasser. In ätzenden Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe und wird durch Säuren, sowie durch anhaltendes Durchleiten von Kohlensäure wieder als amorpher Niederschlag gefällt. Letzteres Verhalten kann zur Trennung von beigemischter noch unveränderter Säure dienen; oder man behandelt hierzu die zuvor in amorphen Zustand übergeführte Substanz mit kleinen Mengen von Sodalösung (grösser Ueberschuss löst auch das Sublimat). Die Analyse scheint auf die Formel $C_9H_{10}O_3$ (also gleich der des Betaorcins etc.) zu führen, jedoch zeigt sich auch hier wieder ein zu geringer Gehalt an Wasserstoff, so dass die Formel vielleicht auch $C_9H_8O_2$ sein kann. Jedenfalls glaubt Vf. aber schon mit einiger Sicherheit behaupten zu dürfen, dass das Sublimat zu der Säure, aus der es entsteht, in dem Verhältnisse eines um $CO_2$ ärmeren Körpers steht. Die Entwickelung von Kohlensäure bei seiner Bildung wurde qualitativ constatirt, ihre quantitative Bestimmung erschien von geringem Werth, da die Zersetzung nicht ganz glatt verläuft, sondern immer etwas aufgeblähte Kohle zurückbleibt. Das Verhalten der Usninsäure, der daraus erhaltenen Säure und des Sublimationsproductes würde sich am einfachsten erklären, wenn man letzteres als ein zweiatomiges Phenol $C_{17}H_6(OH)_2$, die neue Säure als $C_9H_7(OH)_2CO_2H$ und die Usninsäure als deren lactidartiges Anhydrid betrachtete, wodurch sie sich den bekannteren Flechtensäuren vollkommen anschliessen würde. Allein die Unlöslichkeit des Sublimats in Wasser, der bei sämmtlichen Producten constant beobachtete zu niedrige Wasserstoffgehalt, der vielleicht mit der gelben Färbung* in einer Beziehung steht, scheint es nothwendig zu machen, diese Schlussfolgerung einstweilen noch auszusetzen. Schliesslich bemerkt Vf. noch, dass die Usninsäure beim Erhitzen mit Zinkstaub einen flüssigen Kohlenwasserstoff von eigenthümlichem, an Xylol und Terpene erinnerndem Geruche liefert. Die Isomeren der Usninsäure, insbesondere die Cladonsäure, hat er bis jetzt nicht in den Kreis seiner Arbeit gezogen, da Strenhouse über die letztere eine genauere Untersuchung in Aussicht gestellt hat. (Ber. Chem. Ges. 8. 1459.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**C. Bender,** Das *Gas der Hülsen von Colutea arborescens* L. (Blasenstrauch). 2 Analysen dieses Gases ergaben 2,2 und 2,2 Kohlensäure, 18,7 und 19,2 Sauerstoff, 79,1 und 78,6 Stickstoff. (Ann. Chem. **178.** 361.)

**L. Liebermann,** Untersuchungen über das *Chlorophyll der Blumenfarbstoffe* u. deren Beziehung zum Blutfarbstoffe. Nach den noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen des Vfs. besteht das Chlorophyll aus zwei Körpern, der Chlorophyllsäure und dem Phyllochromogen. Das Phyllochromogen entsteht aus dem Chlorophyll durch Spaltung und ist wahrscheinlich derjenige Körper, der durch Oxydation die diversen Blumenfarbstoffe giebt. Er zeigt auch gewisse Analogien mit dem Blutfarbstoffe. (Wien. Anz. 1875. 203.)

**Champion** und **H. Pellet,** *Gehalt der Zuckerrüben an Stickstoff und Ammoniak.* Die Vff. leiten aus ihren Untersuchungen folgende Schlüsse ab: 1. Bei demselben Boden und gleichem Stickstoffgehalte des Düngers enthalten die Zuckerrüben um so mehr Stickstoff, je reicher sie an Zucker sind. 2. Bei gleichem Zuckergehalt enthalten die Rüben um so mehr Stickstoff, je reicher der Dünger daran war. 3. Der Ammoniakgehalt der Rüben nimmt ab, wenn der Zuckergehalt wächst. — Dasselbe gilt auch für das Zuckerrohr. (C. r. **81.** 537.)

**Ch. Violette,** Einfluss des *Abblattens der Zuckerrüben* auf das Wachsthum derselben. (C. r. **81.** 594.)

**N. H. Chittenden,** Ueber *Glykogen und Glykokoll in dem Muskelgewebe des Pecten irradians.* (Ann. Chem. **178.** 266.)

**Dujardin-Beaumetz** und **Audigé,** Ueber die *giftigen Eigenschaften der Gährungsalkohole.* Die Vff. haben Versuche mit verschiedenen Gährungsalkoholen der Reihe $C_nH_{2n+2}O$ angestellt und leiten Folgendes aus ihren Untersuchungen ab: 1. Die giftigen Eigenschaften der Gährungsalkohole nehmen mit dem Moleculargewichte derselben zu; je grösser dieses wird, um so stärker ist auch die Wirkung auf den Organismus, sei es, dass man sie in den Magen bringt oder direct unter die Haut einspritzt. 2. Ein und derselbe Alkohol wirkt giftiger, wenn man ihn in den Verdauungscanal bringt, als wenn man ihn unter die Haut einspritzt; in letzterem Falle wird die Wirkung durch Verdünnung des Alkohols vermehrt. (C. r. **81.** 192.)

**Rabuteau,** Ueber die *giftigen Wirkungen der Alkohole der Reihe* $C_nH_{2n+2}O$. Vf. weist darauf hin, dass er die in der vorstehenden Mittheilung enthaltenen Thatsachen bereits im Jahre 1870 in der Union médicale in folgender Form veröffentlicht hat: „Die Al-

---

* Die gelbe Lösung von Usninsäure in Natronlauge wird, wie Vf. fand, durch Zinkstaub entfärbt. Er hat dies Verhalten bis jetzt nicht weiter verfolgt.

kohole der Reihe $C_n H_{2n+2}O$ sind um so activer, je öfter die Gruppe $CH_2$ in ihnen enthalten ist", was offenbar nichts Anderes ist, als sie sind um so wirksamer, je höher ihr Molecular-gewicht ist. Er hatte seine Versuche mit Methyl-, Aethyl-, Butyl- und Amylalkohol ausgeführt und folgende Reihe gegeben: Methyl- u. Aethylalkohol wenig activ, Butylalkohol giftig, Amylalkohol sehr giftig. (C. r. **81**. 631.)

**G. Le Bon**, *Umwandlung des Blutes in ein lösliches Pulver* u. Eigenschaften desselben. Wenn man das Blut zur Trockene dampft, so erhält man ein Pulver, welches in Wasser fast ganz unlöslich ist und dessen vollständige Unverdaulichkeit daraus hervorgeht, dass man es 24 Stunden lang in einer angesäuerten Pepsinlösung auf 40° erwärmen kann, ohne dass es dadurch angegriffen wird. Was die Präparate betrifft, die man im Handel unter dem Namen Blutextract kennt, so sind diese vielleicht nicht ganz so unlöslich, wie das gewöhnliche Blutpulver, allein man kann durch das Spectroskop leicht nachweisen, dass sie kein Hämoglobin enthalten, welches, wie bekannt, 86 p. c. der Blutkügelchen beträgt. Da Vf. vor einigen Jahren eine grössere Quantität Blut zu einer Untersuchung nöthig hatte, so stellte er Versuche an, das Blut in Pulverform zu bringen, ohne dadurch dessen Zusammensetzung und Eigenschaften zu ändern. Dies ist ihm gelungen, indem er die Abdampfung bei vermindertem Drucke u. bei einer Temperatur vornahm, welche die Körperwärme nicht übersteigt. Er bediente sich dazu eines besonderen Apparates, den er nicht näher beschreibt. Eine Probe solchen eingetrockneten Blutes, welche Vf. der Pariser Akademie vorlegte, war 18 Monate alt und verwandelte sich durch Schütteln mit Wasser in wenig Minuten in eine schönrothe Flüssigkeit, welche ganz die Eigenschaften des difibrinirten Blutes besass, wie dieses beim Kochen gerann u. unter dem Spectroskop die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen des Hämoglobins zeigte. Dieses Blutpulver ist auch in einer angesäuerten Lösung von Pepsin löslich, woraus sich ergiebt, dass es verdaulich ist. Vf. bemerkt, dass Blut, welches man nach seinem Verfahren von $^4/_5$ seines Wassers befreit hat, eine höchst nahrhafte Substanz ist und nur ein sehr kleines Volum einnimmt. Man könnte es deshalb mit Vortheil zur Verpflegung der Armeen benutzen. (C. r. **81**. 599.)

## 6. Mineralogische und geologische Chemie.

**Domeyko**, Ueber *tellurhaltige Mineralien* aus Chili: Tellursilber, Tellurblei. (C. r. **81**. 632.)

**L. Lipöcz**, Ueber den *Lievrit*. Nach einer kritischen Sichtung der über den Lievrit vorliegenden Daten gelangt man, wie aus den Untersuchungen des Vf's hervorgeht, zu dem Resultate, dass der Lievrit ein wasserstoffhaltiges Mineral ist, u. dass ihm die von Stromeyer aufgestellte Formel $Si_4Fe''_2Fe'''_2Ca_2H_2O_{16}$ zukommt. (Ann. Chem. **178**. 196.)

**H. Landerer**, Ueber das *Bergöl* auf der Insel Zante. Auf dieser Insel, 6 Stunden von der Hauptstadt gleichen Namens, bei dem kleinen Dorfe Keri findet sich ein Schöpfbrunnen, auf dessen Boden sich Bergöl, schwarzes dickflüssiges Steinöl, das Pissasphaltum des Herodot, ansammelt. Dasselbe quillt zugleich mit dem Wasser empor und schwerer als letzteres sammelt es sich selbst am Grunde einer Cysterne an und wird mit dem Wasser ausgeschöpft. Dieses Steinöl wurde schon in den ältesten Zeiten des Herodot zum Einbalsamiren der Leichname angewendet. 200—300 Fässer dieses Steinöles werden jährlich nach Irun gesendet und dort zur Bereitung von Solaröl und zum Theeren der Schiffstaue verwendet. Nach den Bemerkungen der Einwohner u. der Besitzer dieser Theerquelle soll die Menge an Theer bedeutend grösser sein in Jahren, wo vulcanische Eruptionen des Vesuvs Statt finden. Gegenüber von Zante im Peloponnes, in Kylene, finden sich Thermen. Als Vf. vor vielen Jahren daselbst war, hörte er von einem Schiffscapitain, der mehrere Monate dort vor Anker lag, dass die Ankerkette nach dem Aufziehen mit solchem zantiotischen Bergöle bedeckt war, u. auch nach vulcanischen Ereignissen, nach Erdbeben, von denen die Insel sehr häufig beunruhigt wird, zeigt sich Steinöl auf der Oberfläche des Mineralwassers. (B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 429.)

**Domeyko**, Ueber *zwei neue Meteoriten* aus der Wüste Atacama nebst Beobachtungen über die bis jetzt daselbst aufgefundenen Meteoriten. Der eine der beiden Meteorsteine wurde etwa 20 Meilen von der Küste bei einem Orte gefunden, welcher den Namen Cachiyuyal hat. Sein Gewicht betrug 2,550 Kgrm. Er wurde für das Nationalmuseum von Chili erworben. Seine Gestalt ist sehr unregelmässig; die ganze Oberfläche ist mit gebogenen Furchen durchzogen. Eine schwarze Rinde befindet sich noch auf einigen Theilen seiner Oberfläche. Die Analyse ergab 93,72 Eisen, 4,81 Nickel, 0,39 Cobalt, ferner 0,4 Schreibersit und 0,50 erdige Substanz. — Der andere Meteorit stammt aus der Umgebung von Mejillones. Seine Substanz besteht aus 95,4 Eisen, 3,8 Nickel, 0,1 Kobalt und 0,7 Schreibersit. (C. r. **81**. 597.)

## 8. Technische Chemie.

**H. Grüneberg,** Die Fortschritte der *Potasche-Industrie.* (D. Ind.-Z. 1875. 465.)

**Künzel,** *Anwendungen von Nickel und Cobalt.* (Aus dem amtl. Ber. über die Wiener Ausst. 1873; D. Ind.-Z. 1875. 454.)

**H. Schwarz,** Beobachtungen beim *Bessemern.* Nach Mittheilungen von Bleichsteiner tritt beim Bessemern mitunter die Erscheinung ein, dass gegen das Ende der Operation die aus dem Converter ausströmende Flamme plötzlich alle Erscheinungen, das Erlöschen des Glanzes, selbst das Verschwinden der bekannten Spectrallinien darbietet, die sonst das Ende der Operation anzeigen, ohne dass doch die Frischoperation wirklich ihren Abschluss gefunden hat. Dies zeigt sich namentlich dann, wenn die Charge sehr heiss geht. Vf. glaubt unter diesen Umständen die Erklärung darin suchen zu können, dass wahrscheinlich die Temperatur der Dissociation der Kohlensäure erreicht ist, so dass der Luftsauerstoff das Eisen passirt, ohne sich mit dem Kohlenstoffe zu verbinden. Wenn man annimmt, dass das Frischen durch das beigemischte Eisensilicat erfolgt, bleibt die Erklärung dieselbe. Wir wissen vom Puddeln, dass auch hier eine allzu hohe Temperatur die oxydirende Wirkung der Schlacke vermindert. Kippt man unter diesen Umständen um, so kühlt sich die Charge hinreichend ab, um bei erneutem Blasen die Oxydation des Kohlenstoffes wieder beginnen zu lassen. Auch ohne dieses Pausiren muss das Durchströmen von nicht verbrennend wirkender Luft soviel Wärme binden, dass die niedrigere Oxydationstemperatur wieder erreicht wird. (Pol. J. **218**. 211.)

**Rohlack,** *Lupinenschrot als Waschmittel für Wolle.* Vf. hat mit bestem Erfolge die Abkockung der fein geschrotenen Lupine zum Waschen der Schmutzwolle und bei der Rückenwäsche angewendet. (Ind.-Bl. **13**. 371.)

**Durin.** *Technische Untersuchung des Zuckers* und über den Einfluss der Salze und der Glykose auf die Destillation desselben. (C. r. **81**. 621.)

**Anthon,** Ueber eine neue Methode der *Dextrinbereitung.* Bisher wendete man das Stärkemehl nur als solches zur Dextrinerzeugung an und liess somit das bei der Kartoffelstärke-Bereitung in der sogenannten „stärkemehlhaltigen Faser" enthaltene Stärkemehl (welches 75—85 p. c. vom Gewichte dieser Faser beträgt) verloren gehen. Um diesen Verlust zu vermeiden, hat man die ganze Kartoffelsubstanz anzuwenden, nachdem man sie vorher von ihren löslichen Bestandtheilen durch Ausziehen mit angesäuertem oder alkalisch gemachtem Wasser befreit, dann getrocknet und fein gemahlen hat. Das Stärkemehl wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure wie gewöhnlich angesäuert, und zwar in dem Verhältnisse von 5—10 pro Mille vom Gewichte der Stärke. Diese angesäuerte Stärke wird dann in der Trockenstube auf Leinwandhorden ausgebreitet und bei 38—44° C. so lange getrocknet, bis sie an Gewicht nicht mehr abnimmt. Dann wird die Temperatur auf 70—75° C. gesteigert und auch hier so lange gelassen, bis ihr Trockenheitszustand dieser Temperatur entspricht, worauf die Temperatur auf 90° C. gebracht und dabei $^1/_2$ Stunde erhalten wird, um endlich das so vollkommen getrocknete Stärkemehl noch heiss in Blechkapseln zu bringen u. hier 1—2 Stunden bei 100—125° C. zu erhalten, bis die Dextrinbildung beendigt ist, d. h. bis eine herausgenommene kleine Probe (nach dem Erkalten mit kaltem Wasser benetzt) schöne, glasähnlich durchsichtige Kügelchen bildet. Der hierzu erforderliche Apparat besteht aus einem cubischen metallblechernen Kessel, welcher als Wasser- oder Salzlaugenbad dient, um nach Bedarf auf 90—125° C. erhitzt werden zu können. In diesen Kasten werden flaschenartige, flache Blechzellen eingesetzt, welche eine den Bedarf entsprechende Höhe und Breite, aber nur einen Durchmesser von etwa 25 Mmtr. in der Dicke haben und dazu bestimmt sind, das angesäuerte u. getrocknete Stärkemehl so lange einer Temperatur von 100—125° C. auszusetzen, bis die Dextrinbildung beendigt ist. Die gefüllten Zellen werden entweder in das Wasser- oder Salzbad in passender Entfernung von einander eingesetzt und nach Beendigung des Processes zur Entleerung und neuerlichen Füllung herausgenommen, oder sie sind im Kessel befestigt u. haben in diesem Falle einen schrägen, nach aussen abwärts geneigten Boden, welcher am tiefsten Punkte mit einer etwa 25 Mmtr. weiten Blechröhre versehen ist, die abwärts nach aussen durch die Kesselwand geht, in diese wasserdicht eingelöthet ist und zur Entleerung des fertigen Productes dient, wogegen die Füllung durch einen aus dem Wasser- oder Salzbade herausreichenden Hals der Zelle Statt findet. (Kohlrausch's Org. f. Rübenzucker-Ind.; Pol. J. **218**. 182.)

# Ueber den gegenwärtigen Stand der Schwefelkohlenstoff-Industrie,

von

O. Braun.

Der Stand der Schwefelkohlenstoff-Industrie war im Jahre 1872 folgender:

Zur Bereitung des Schwefelkohlenstoffes benutzt man nur die schon von Lampadius angegebene Methode, Schwefeldampf durch glühende Kohlen zu leiten, und mit einziger Ausnahme des Apparates von Galy-Cazalat haben alle beschriebenen Apparate grosse Aehnlichkeit mit einander. Sie bestehen sämmtlich aus einer senkrecht in einen Ofen eingemauerten Retorte, welche neben dem Deckel zwei Oeffnungen hat. Durch die eine Oeffnung geht ein gerades, an beiden Enden offenes Rohr bis fast auf den Boden der Retorte; in die andere ist ein Rohr eingesetzt, welches nach einem Kühlapparate führt. Dieser ist so eingerichtet, dass er durch darin erstarrenden Schwefel nicht verstopft wird und den stets auftretenden Gasen freien Abzug gestattet. Auch die Handhabung ist bei allen Apparaten dieselbe. Nachdem die Retorte bis zum oberen Rande mit Holzkohle (oder Coakes) angefüllt, der Deckel aufgesetzt, die Verbindung mit dem Kühlapparate hergestellt und durch das unter der Retorte entzündete Feuer die Kohle in derselben zum Glühen gebracht ist, wird durch das bis auf den Grund gehende Rohr Schwefel in Stücken eingeworfen. Das Rohr wird durch einen Stopfen von feuchtem Lehm oder dergleichen sofort wieder geschlossen. Der auf dem glühenden Retortenboden schnell verdampfende Schwefel verbindet sich, die glühende Kohle von unten nach oben durchstreichend, mit Kohlenstoff und wird im Kühlapparate zu flüssigem Schwefelkohlenstoff verdichtet. Der Betrieb ist continuirlich; das Zuschütten des Schwefels findet ungefähr alle 10 Minuten Statt, das der Kohle alle 12 bis 14 Stunden. Nur Deiss hat 1861 durch Anbringen eines Rostes, auf etwa $^1/_4$ der Höhe, in der Retorte unten einen freien Raum geschaffen zur Ansammlung der Rückstände von Kohlen und Schwefel. Der grösste Uebelstand bei der Fabrication ist das so oft nöthig werdende gänzliche Entleeren der Retorte, um die Rückstände von Kohlen und Schwefel zu entfernen. Dies ist nicht nur eine sehr unangenehme Arbeit, bei welcher die Arbeiter sehr der Hitze und den Dämpfen des brennenden Schwefelkohlenstoffes ausgesetzt sind, sondern verursacht auch erheblichen Material- und Zeitverlust. Nächst diesem war an manchen Orten die Belästigung der Nachbarschaft durch die entweichenden, Schwefelwasserstoff enthaltenden Gase sehr störend.

Der Galy-Cazalat und Huillard in England patentirte Apparat zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffes besteht aus einer Retorte, in welcher durch Verbrennung eines Theiles der Kohle der Rest derselben zum Glühen kommt. Dieser Apparat würde jedenfalls ganz vorzüglich sein, wenn durch die Verbindung von Schwefel mit Kohlenstoff Wärme frei würde. Leider ist es aber umgekehrt, es wird Wärme gebunden, so dass es zu oft nöthig wird, den Luftzutritt zu erneuern. Bei jedem Wechsel geht nun, wenn auch gefährliche Explosionen nicht vorkommen, da der Schwefelkohlenstoffdampf sich hierbei sofort, ehe eine schädliche Mischung mit Luft Statt finden kann, entzündet, eine erhebliche Menge Schwefel verloren oder wird doch nur als Brennmaterial verwendet. Daher mag es kommen, dass der Apparat trotz der Vortheile, welche er den anderen gegenüber hat, für diesen Zweck keine Verbreitung gefunden hat; dass er sich zur Darstellung von Knochenkohle eignet, wozu die Patentinhaber ihn ebenfalls empfehlen, bezweifelt der Vf.

Ohne Zweifel sind im Anfange die thönernen Retorten nur deshalb angewendet worden, weil man die zur Bildung des Schwefelkohlenstoffes nöthige Temperatur überschätzte. Die gusseisernen Retorten, welche man jetzt wohl überall anwendet,

von 50 bis 70 Mmtr. Wandstärke, halten, wenn sie zweckmässig eingemauert sind, so dass sie nicht zu heiss werden können, mehrere Monate, so dass man mit einer Retorte, welche 1000 bis 2000 Kgrm. schwer ist, 20000 Kgrm. und mehr Schwefelkohlenstoff bereiten kann. Dabei verwandelt sich die Masse der Retorte unter erheblicher Vergrösserung des Volumens fast ganz in ein in verdünnter Säure sehr schwer lösliches Schwefeleisen. Bei unzweckmässiger Einmauerung oder schlechter Qualität des Eisens kann aber eine Retorte auch schon in wenigen Tagen unbrauchbar werden. Grösse, Form und Anzahl der Retorten hat man vielfach verändert; man hat Retorten bis zu 1 Mtr. Durchmesser und über 2 Mtr. Höhe angewendet und deren 1 bis 4 in einen Ofen eingemauert, aber so viel der Vf. hat in Erfahrung bringen können, stets senkrecht. Geneigt liegende Retorten möchten auch zweckmässig sein, horizontale aber ganz unbrauchbar. Der Durchmesser derselben darf 0,4 Mtr. nicht erheblich übersteigen, weil man sonst die Temperatur am Umfange bis zu schädlicher Höhe steigern muss, um sie im Mittelpunkte hoch genug zu erhalten; deshalb erscheinen elliptische Retorten, wie solche schon Gérard in Grenelle 1859 beschrieben hat, zweckmässig. Ein erheblicher Fortschritt war es, den Schwefel nicht mehr fest oder flüssig, sondern als Dampf in die Retorte zu den Kohlen treten zu lassen, weil man so im Stande ist, einen weniger reinen Schwefel anzuwenden. Versuche, mit dem Vortheile der eisernen Retorte die Vortheile der gewöhnlichen thönernen Gasretorte zu verbinden, indem man eine eiserne Retorte innen und aussen mit Thon fütterte, haben kein gutes Resultat ergeben. Der Vf. hält dies auch für unmöglich. Weil sich durch die Verwandlung des Eisens in Schwefeleisen das Volumen desselben sehr erheblich vergrössert, so wird, selbst wenn es gelänge, eine Thonmasse herzustellen, welche beim Anheizen nicht schon reisst, dies doch unfehlbar schon nach kurzem Betriebe geschehen. Vielleicht würden emaillirte Retorten dauerhaft sein. Die jetzige Bereitungsweise ist überhaupt noch vieler Verbesserungen sehr bedürftig, sowohl was Ausbeute, Brennmaterialconsum, Abnutzung der Apparate, als auch was Belästigung der Arbeiter durch Dämpfe und Hitze betrifft.

Da Holzkohle u. Coakes nicht aus reinem Kohlenstoffe bestehen, sondern ausser den Aschenbestandtheilen namentlich Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, so entstehen noch andere Verbindungen, besonders Schwefelwasserstoff, welcher nicht nur die Ausbeute an Schwefelkohlenstoff dadurch verringert, dass er selbst Schwefel enthält, sondern auch dadurch, dass er gesättigt mit Schwefelkohlenstoffdampf aus dem Kühlapparate entweicht. Diese Gasmischung ist höchst übelriechend und belästigend für die Arbeiter und die Nachbarschaft. Ausser Schwefelwasserstoff bilden sich noch andere flüchtige Körper, auf welche das für diesen Gesagte grösstentheils mit zutrifft. Ein Theil dieser Gase löst sich in dem condensirten Schwefelkohlenstoffe auf und ertheilt ihm einen höchst widerwärtigen Geruch. Die Menge der Gase nimmt mit dem Gehalte der Kohle an Wasserstoff und Sauerstoff und an Feuchtigkeit sehr zu; es ist deshalb sehr vortheilhaft, die Kohle unmittelbar vor dem Einfüllen in die Retorte auszuglühen oder doch in vollkommen geschlossenen Gefässen erkalten zu lassen. Kurz zusammengefasst, kommt es also bei der Bereitung des Schwefelkohlenstoffes darauf an, eine dichte, also jetzt gusseiserne Retorte, mit recht reiner, möglichst kohlenstoffreicher Holzkohle oder mit Coakes möglichst gefüllt, recht gleichmässig bei mittlerer Rothgluth zu erhalten, die Dämpfe von trockenem Schwefel zu den Kohlen treten zu lassen und rechtzeitig die Rückstände der Kohle und des Schwefels aus dem Apparate zu entfernen.

Der so gewonnene Schwefelkohlenstoff, sogen. roher, findet als solcher keine Anwendung. Er enthält ausser 10 p. c. — oft noch mehr — freiem Schwefel Schwefelwasserstoff und jedenfalls noch mehrere Körper, Verbindungen von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff, welche genau untersucht zu werden verdienten. Ohne die Annahme solcher Körper ist die sehr bedeutende Gasentwickelung u. der bis 25 p. c. betragende Verlust beim Destilliren des rohen Productes nicht zu erklären. Durch

blosses Destilliren, selbst wenn man es 20 Mal wiederholt, erhält man kein reines Product. Als daher Bonière wirklich reinen Schwefelkohlenstoff oder doch solchen, der ohne Rückstand verdampft, nöthig hatte, construirte er einen Rectificationsapparat, in welchem der Schwefelkohlenstoffdampf nach einander Lösungen von Kalihydrat und Eisenoxydul- und Kupferoxydsalzen durchstreichen musste. Seyferth erreichte auf Kosten der Quantität ein sehr gutes Product, indem er den Schwefelkohlenstoffdampf durch einen Regen frischen kalten Wassers niederschlug. Deiss schlägt zu demselben Zwecke Natronhydrat, Chlorwasser und Chlorkalklösung vor. Sidot empfiehlt Schütteln des ein Mal rectificirten Schwefelkohlenstoffes mit reinem Quecksilber. Sehr reinen Schwefelkohlenstoff erlangt man durch vielfach wiederholtes Abdestilliren von reinem Oele; so lange die Reinigung noch nicht vollständig ist, nimmt das Oel einen sehr widerwärtigen Geruch an und wird schwefelhaltig. Dadurch ist auch der Schwefelkohlenstoff in viel schlimmeren Ruf gekommen, als er verdient. Reiner Schwefelkohlenstoff lässt sich aus dem Oele vollständig wieder austreiben.

Die Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffes, welche hauptsächlich bei dessen Anwendung in Betracht kommen, sind sein Lösungsvermögen für Oele, Fette, Harze, Theer, Schwefel, Phosphor etc., seine Schwerlöslichkeit in Wasser (die von Sestini zu $^1/_{100}$ bestimmt worden ist, bisher für viel geringer gegolten hat), sein Volumgewicht (welches grösser als das des Wassers ist), sein niedriger Siedepunkt (46° C., das hohe Volumgewicht seines Dampfes (38, auf Wasserstoff bezogen), seine niedrige Entzündungstemperatur (welche der Vf. = 170° C. fand, wahrscheinlich aber unter gewissen Umständen noch niedriger liegt).

Die zum Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff beschriebenen und patentirten Apparate lassen sich in zwei Classen eintheilen: 1. mit dem Streben nach Einfachheit, 2. mit dem Streben nach Vollkommenheit gebaute.

Obgleich das Verfahren unter allen Umständen in den Hauptoperationen dasselbe ist: Verdrängen des Oeles durch Schwefelkohlenstoff bis zur Erschöpfung u. Wiedergewinnung des Schwefelkohlenstoffes aus dem Oele sowohl als aus dem Rückstande des fetthaltenden Rohmateriales durch Destillation, unterscheiden sich doch auch die einfachen Apparate sehr erheblich von einander. Das Verdrängen des Oeles kann von unten nach oben geschehen (Deiss), oder umgekehrt von oben nach unten (Deprat); die Bewegung des Schwefelkohlenstoffes aus einem niederen Gefässe in ein höher stehendes kann durch directes Pumpen geschehen, wie bei Heyl, oder durch Heben des niederen Gefässes über das andere, wie zuerst bei Deiss, oder durch Wasserdruck, wie bei Löwenberg, oder durch Luftverdünnung, wie bei dem Vf., oder auch durch Condensiren in dem höchsten Gefässe, so dass er als Flüssigkeit nur abwärts zu gehen hat, eine Einrichtung, welche ebenfalls beim Vf. getroffen ist. Das Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffes aus dem extrahirten Rückstande kann geschehen mit Wasserdampf von oben oder von unten, mit heisser Luft oder auch mit einem Gemische von Wasserdampf u. Luft. Mit kochendem Wasser, wie Manche versucht haben, ist es ganz unmöglich, trotz der grossen Temperaturdifferenz zwischen den Siedepunkten des Schwefelkohlenstoffes und des Wassers. Das Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffes aus der Oellösung geschieht ohne Ausnahme zuerst mit indirectem Dampfe, d. h. durch doppelten Boden oder Schlange, zuletzt mit directem Dampfe. Der Versuch Lunge's, den Schwefelkohlenstoff dampfförmig in die zu extrahirende Substanz einzubringen, hat zu keinen Ergebnissen geführt; der von ihm vorgeschlagene Apparat ist, wie der Vf. meint, nicht brauchbar. Der Apparat von Löwenberg ist in hohem Grade complicirt.

Im J. 1862 begann der Vf. die Extraction, zuerst von fettigen Wollabfällen. Er legte den Hauptwerth auf rationelle Arbeit und trachtete erst, nachdem er das Ziel mit complicirten Apparaten erreicht hatte, nach Vereinfachung derselben. Die Schwierigkeit der Extraction besteht hauptsächlich darin, den Schwefelkohlenstoff welcher die Abfälle benetzt, wenn das Oel entfernt ist, wieder zu gewinnen, ohne

die Wolle zu gefährden. Heisse trockene Luft macht die Wolle hart und spröde, Dampf verfilzt; aber heisse Luft, wenn sie feucht ist, schadet der Wolle, namentlich gefärbter, nicht. Der Vf. wandte deshalb eine Mischung von Dampf und Luft an, wodurch ein sehr befriedigendes Resultat erzielt wurde. Natürlich liess er Dampf und Luft am oberen Ende des Kessels in die Wolle eintreten, so dass der specifisch schwere Schwefelkohlenstoff nach unten zur Kühlung entweichen konnte; ein Extractionsgefäss von ca. 1 Mtr. Höhe war dann in 30 Minuten von Schwefelkohlenstoff befreit. Ausserdem ist es dem Vf. gelungen, das Verfahren insofern zu verbessern, dass gar keine mit Schwefelkohlenstoff beladene Luft mehr entweicht, so dass der Verbrauch von Schwefelkohlenstoff ein sehr geringer ist (auf 100 Kgrm. Wollabfälle 0,25 Kgrm.). Dieses Verfahren, den Schwefelkohlenstoff aus der Wolle wieder zu gewinnen, hat er auch in anderen Fabriken mit Vortheil eingeführt. Mit denselben Apparaten hat der Vf. Putzlappen, Raps und Palmkerne extrahirt, versuchsweise auch rohe Wolle, Garn, Ricinussamen, Cocosnüsse, Knochen und noch andere Substanzen. Die geringsten Schwierigkeiten bieten die Wollabfälle dar, und sie sind auch am meisten gewinnbringend, genügendes Quantum zur vollen Beschäftigung der Fabrik vorausgesetzt. Bei der sonst üblichen Art, die fettigen Wollabfälle und Putzlappen zu reinigen, wonach sie mit Seife, Soda, Ammoniak oder Walkerde gewaschen werden, geht der gesammte Fettgehalt, welcher 25 bis 50 p. c. beträgt, verloren, und die sehr unreinen Waschwässer verderben die Bäche und Flüsse; es wäre also auch im Interesse der Hygiene, wenn die Extraction allgemein eingeführt würde.

In das Jahr 1863 fallen ausserdem die Apparate von Bonière zur Extraction von Olivenpresslingen (Wagner's Jahresbericht 1863. 562), der oben erwähnte Apparat von Lunge, der Bericht über Heyl's Extraction von Rüböl in Stargard und der Bericht Payen's über den Apparat von Moison (Annales du Conservatoire des arts et métiers, III. 55). Der Apparat von Moison erscheint als eine Nachbildung eines solchen von Deiss. Ein einziges Extractionsgefäss extrahirt von unten nach oben; Abtreiben des in der Wolle hängenden Schwefelkohlenstoffes mit warmer Luft. Die so behandelte Wolle wurde aber hart und gelb. Daran ist indessen der Schwefelkohlenstoff nur zum Theil schuldig; denn Schafwolle wird auch ohne Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vollständig verdorben, wenn sie stundenlang heisser trockner Luft — Moison wandte sie von 70 bis 80°C. an — ausgesetzt wird. Auf andere Körper, welche eine solche Procedur ertragen können, ist das Verfahren wohl eher anwendbar, aber es ist immer sehr kostspielig, da man wegen der geringen Volumwärme der Luft sehr grosse Mengen derselben anwenden muss. Steigert man die Temperatur der Luft über 100°, so ist die Sache sehr feuergefährlich. Obgleich nach des Vf's. Versuchen die Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffdampfes in Glasgefässen bei 170°C. liegt, so erfolgte doch bei gänzlicher Abwesenheit von Feuchtigkeit in den so hoch erwärmten Körpern Selbstentzündung, als er im Grossen versuchte, eine Art Palmkerne, welche nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht extrahirt werden konnten, nach diesem Verfahren von Moison zu behandeln. In Deutschland hat in den letzten zehn Jahren Heyl in Berlin sich am meisten um die Verbreitung der Extraction mit Schwefelkohlenstoff bemüht; ausser seiner eigenen Fabrik in Berlin hat er noch vier Fabriken auswärts eingerichtet, welche von Anderen betrieben werden. In Deutschland wurde der Schwefelkohlenstoff früher vorzugsweise zur Extraction des Rapses benutzt.

Seit 1868 hat der Vf. sich mit Versuchen im Grossen beschäftigt, die Pressrückstände von Oelfabriken, welche Palmenkerne verarbeiten, zu extrahiren. Diese Rückstände enthalten noch 25 p. c. Oel, so dass diese Fabrication eine lohnende zu werden versprach. Gleich beim Beginne der Arbeit stellte sich heraus, dass der grösste Werth auf die Art der Zerkleinerung zu legen ist. Die Früchte dürfen nicht, wie es zum Pressen am vortheilhaftesten ist, in einen mehlartigen Zustand gebracht

werden, sondern am besten in einen wolligen, so dass die ursprüngliche Structur möglichst zerstört, aber der Zusammenhang der Theile nicht ganz aufgehoben ist, damit sowohl der Schwefelkohlenstoff als auch der Dampf überall durchdringen kann: Mehl lässt wohl den Schwefelkohlenstoff durch, aber nachher keinen Dampf. Bei Raps, Rübsen und dergl. kleinen Samen gelingt dies durch einfaches Passiren durch eine Quetsche, wie sie in jeder Oelmühle vorhanden ist; bei Palmkernen stösst man indessen auf grössere Schwierigkeiten. Früher liess man die Kerne vier Zerkleinerungsmaschinen hinter einander durchlaufen: zuerst ein sehr grob geriffeltes Walzwerk, dann eine excentrische Mühle, dann noch zwei Paar Quetschwalzen; aber selbst das so mühevoll gewonnene Schrot ist nicht von der besten Beschaffenheit; es enthält einerseits zu viel Mehl, andererseits fast 10 p. c. Stückchen*, welche, da ihre Structur unverändert ist, das Fett nur schwierig abgeben und deshalb ein langsames Extrahiren bedingen. Neuerdings erlangte der Vf. ein ganz vorzügliches wolliges Schrot mit Hülfe von nur zwei Walzwerken, welche er jedoch zu diesem Zwecke besonders construirt hat, und mit denen er in 10 Stunden über 5000 Kgrm. Kerne zerkleinert.

Schliesslich mögen noch die Extractionsvorrichtungen, welche der Vf. — in der Fabrik der Gebr. Braun, Moabit bei Berlin — anwendet, um in 12 Arbeitsstunden 5000 Kgrm. Palmkerne zu extrahiren, etwas näher beschrieben werden. Dieselben bestehen aus: 1. einem liegenden cylindrischen Reservoir, welches das ganze in Arbeit befindliche Quantum Schwefelkohlenstoff, welches höchstens 10000 Kgrm. beträgt, aufnehmen kann; 2. 3. 4. 5. vier Gefässen von ähnlicher Form und zusammen dem Inhalte des Reservoirs 1.; 6. 7. zwei Destillirgefässen, jedes mit einer Kühlschlange; 8. einer Luftpumpe; 9. 10. 11. 12. 13. 14. sechs Extractionsgefässen, aufrecht stehenden Cylindern. Ein Gasometer ist nicht vorhanden.

Sämmtliche Gefässe sind von Eisenblech dicht genietet u. luftdicht verschlossen. Die Extractionsgefässe sind 1,1 Mtr. hoch, 0,7 Mtr. weit und fassen jedes 250 Kgrm. gequetschte Saat im fest gestampften Zustande. Die Extractionsgefässe werden, abweichend von denen in anderen Fabriken, in der Weise entleert, dass der untere Siebboden an einer daran befindlichen Stange mit Hülfe einer fahrbaren Winde mit dem ganzen Inhalte gehoben wird. Diese Entleerungsmethode ist weitaus die schnellste und bequemste; die Operation dauert nur 2 Minuten. Ausserdem sind die Extractionsgefässe dadurch bemerkenswerth, dass der Deckel nur durch Eine Schraube aufgedrückt wird (und doch luftdicht schliesst), wodurch es möglich wird, in weniger als einer Minute den Deckel zu öffnen und zu schliessen.

Alle Gefässe sind durch Hähne und feste Röhren unter einander verbunden. Die Extractionsgefässe, die Destillirgefässe und die Kühlschlangen stehen zu ebener Erde; drei der kleineren Reservoirs liegen etwa 1 Mtr. tiefer, das vierte 3 Mtr. höher. Das grosse Reservoir liegt tiefer, als die drei kleineren. Die Bewegung der Flüssigkeiten wird durch die Luftpumpe vermittelt, indem jedes Gefäss mit der Saug- und der Druckseite derselben verbunden werden kann. Der Gang der Arbeit ist nun folgender.

Beim Beginne ist aller Schwefelkohlenstoff im grossen Reservoir (1). Nachdem die Extractionsgefässe (9, 10, 11, 12, 13, 14) mit Saat gefüllt sind, wird die Luft aus dem hoch liegenden Reservoir (2) in das grosse Reservoir (1) gepumpt, so dass bei geöffnetem Hahne das Reservoir (2) sich mit Schwefelkohlenstoff füllt. Alsdann wird die Luft aus den ersten vier Extractionsgefässen (9, 10, 11, 12) und dem ersten der drei kleinen unteren Reservoirs (3) in das grosse (1) und das obere (2) gepumpt, und man lässt den Schwefelkohlenstoff aus dem oberen (2) in das erste Ex-

---

*Diese Stückchen sind nach dem Ausziehen öfters zum Verfälschen des Pfeffers benutzt worden, dessen Structur sie täuschend wiedergeben.

tractionsgefäss (9) am Boden eintreten, und, wenn dieses voll ist, überfliessen nach dem Boden des zweiten (10), das zweite (10) überfliessen nach dem Boden des dritten (11), das dritte (11) überfliessen nach dem Boden des vierten (12) und das vierte (12) überfliessen nach dem ersten kleinen unteren Reservoir (3). Ehe dieses Ueberfliessen nach dem Reservoir 3 Statt findet, ist aber das obere kleine Reservoir (2) leer geworden und muss, wie beim Beginne der Arbeit, aus dem grossen (1) gefüllt werden. Ist dies geschehen, so lässt man den Schwefelkohlenstoff auf dem beschriebenen Wege weiter fliessen, bis eine aus dem ersten Extractionsgefässe (9) oben genommene Probe Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand verdampft. Alsdann unterbricht man den Zufluss des Schwefelkohlenstoffes zu 9 und den Abfluss von 12 nach 3 und stellt die Hähne so, dass der Schwefelkohlenstoff von 2 nach 10 unten, von 10 oben nach 11 unten, von 11 oben nach 12 unten, von 12 oben nach 13 unten und von 13 oben nach 3 fliesst. Zu gleicher Zeit wird das zweite kleinere untere Reservoir 4 u. durch die eine Schlange das zweite Destillirgefäss 7 luftleer gemacht und mit einem unten an 9 angebrachten Hahne verbunden, und ein oben an 9 befindlicher Dampfhahn langsam geöffnet. Der Dampf treibt den fast reinen Schwefelkohlenstoff vor sich her nach 6, wo er sich zuerst sammelt u. durch den nachher immer wärmer kommenden Dampf destillirt und so nach 4 getrieben wird. In 40 Minuten ist bei der angegebenen Einrichtung jede Spur Schwefelkohlenstoff aus der Saat entfernt, so dass man beim Oeffnen von 9 nur den reinen Saatgeruch empfindet. Natürlicher Weise werden vorher die Hähne geschlossen.

Noch ehe der Schwefelkohlenstoff aus 9 vollständig vertrieben ist, ist aus 10 das Oel extrahirt; die Hähne an 10 werden dann gestellt, wie vorher an 9, und beide Extractionsgefässe haben gleichzeitig Dampf und destilliren in denselben Kessel und dieselbe Schlange. Dies wiederholt sich später fortwährend, und so ist es möglich, in 12 Stunden 20 bis 24 Extractionsgefässe zu entleeren. Die conc. Oellösung, welche sich in 3 sammelt, wird durch Saugen und Drücken in das Destillirgefäss 6 gebracht und hier destillirt. Der Schwefelkohlenstoffdampf geht durch die Schlange nach 5, wo er natürlich flüssig anlangt. Von 5 lässt man ihn nach 1 fliessen. Den Schwefelkohlenstoff aus 3 lässt man ebenfalls nach dem tiefer liegenden 1 fliessen. Eine besondere Einrichtung, welche indessen ohne Zeichnung nicht verständlich sein würde, durch welche es ausgeführt wird, den in der Luft (welche man täglich mehrmals aus dem Apparate zu entlassen genöthigt ist) aufgelösten Schwefelkohlenstoff wieder zu gewinnen, macht auch einen Gasometer überflüssig, und Vf. extrahirt seit 10 Jahren, ohne schwefelkohlenstoffhaltige Luft aus dem Apparate zu lassen, und seit 5 Jahren ohne Gasometer. Dadurch ist es ihm gelungen, den Verbrauch an Schwefelkohlenstoff auf $^3/_4$ p. c. vom gewonnenen Oele herunter zu bringen.

Als nach Eröffnung der Petroleumquellen in Amerika das grosse Quantum der darin enthaltenen leichtflüssigen Bestandtheile eine Verwendung suchte, lag es nahe, dasselbe zum Extrahiren statt des Schwefelkohlenstoffes zu versuchen. Vf. hat selbst von 1864—1866 mit solchen Körpern Wollabfälle extrahirt und dabei die Erfahrung gemacht, dass das Lösungsvermögen derselben für unverändertes Fett nicht nur sehr viel geringer ist, als das des Schwefelkohlenstoffes, sondern dass auch manche Arten Abfälle, namentlich solche, welche feucht gelegen hatten oder sehr alt waren, klebriges Fett enthielten, aber mit Schwefelkohlenstoff noch recht gut zu extrahiren waren, sich nicht bearbeiten liessen. Vf. ist deshalb wieder zum Schwefelkohlenstoffe zurückgekehrt. (Amtl. Ber. über d. Wien. Weltausst. von 1873. 3. 260; R. Wagner's Jahresber. 1874. 280.)

# Kleine Mittheilungen.

**Chlorbarium.** In den Mittheilungen des Magdeburger Vereins für Dampfkesselbetrieb werden folgende Analysen von Chlorbariumsorten veröffentlicht, die im Laboratorium von F. Brockhoff und H. Süssenguth in Magdeburg ausgeführt worden sind:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. | p. c. |
| Chlorbarium (wasserfrei) | 89,2 | 87,7 | 69,0 | 77,4 | 77,6 |
| Feuchtigkeit | 4,4 | 6,2 | 19,4 | 13,6 | 13,3 |
| Im Wasser Unlösliches | 1,2 | 1,2 | 5,0 | 6,1 | 0,2 |
| Unbestimmte Theile | 5,2 | 4,9 | 6,6 | 2,9 | 8,9 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

I. Probe aus einem Centnerfass, welches als Muster von dem österreichischen Verein für chemische und metallurgische Production zu Aussig zugesendet wurde.

II. Probe von etwa 500 Ctr. Waare derselben Firma, welche auf ihrem Lager zu Magdeburg von Brockhoff genommen wurde.

III. Probe Chlorbarium von der chemischen Fabrik Heinrichshall bei Köstritz. Die Waare war an die Tuchfabrik Actiengesellschaft Langensalza geliefert worden und die Probe davon an Ort und Stelle von Brockhoff genommen.

IV. Probe Chlorbarium von der Stassfurter chemischen Fabrik. Die Waare war an die vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall geliefert worden und Muster von dort zugesendet.

V. Probe Chlorbarium von der Mannheimer Fabrik Zimmer u. Co., welche ab Dresden von einem Magdeburger Fabrikanten geliefert war. Die Waare besteht aus uncalcinirtem gemahlenen Chlorbarium.

Die obgenannten „Mittheilungen" geben hierzu folgenden Zusatz eines Sachverständigen: „Augenscheinlich sind die drei letzten Proben nicht frisch calcinirt genommen. Nach Abzug des Wassergehaltes stellen sich die Gehalte an Chlorbarium ziemlich gleich."

Die hier verzeichneten Differenzen des vorgefundenen Wassergehaltes sind so gross, dass das Gelingen der de Haën'schen Reinigung des Speisewassers hierdurch wesentlich in Frage gestellt werden muss. Dasselbe gilt von den Beimengungen (in Wasser Unlösliches, unbestimmte Theile). Es ist daher zweckmässig, häufige Analysen des zur Reinigung von Kesselspeisewasser bestimmten Chlorbarium vornehmen zu lassen und dasselbe nach dem durch Analyse gefundenen Gehalte an wasserfreiem Chlorbarium zu kaufen. (D. Ind.-Z. 1875. 405.)

# Technische Notizen.

**Fabrication von künstlichen Weinen in Frankreich.** Saint-Pierre, Prof. an der med. Universität zu Montpellier lieferte auf dem vor Kurzem daselbst stattgefundenen Weinculturcongresse Berichte über die Fabrication künstlicher Weine, einem Geschäftszweige, der sich in Hérault, besonders in Cette und Mèze, enorm rasch entwickelt hat. Es wird meist für den Export fabricirt: der grösste Theil geht nach Russland, Dänemark, Holland, England, Nord- und Süd-Amerika. Cette allein liefert jährlich 8 Mill. Gallonen im Werthe von 15 Mill. Frcs. Davon consumirt Amerika 2 Dritttheile. Eigentlich können nur alkoholreiche Weine, wie die spanischen und portugiesischen, mit Erfolg imitirt werden, und das einzige, was bei der Composition dieser Weine weggelassen wird, ist nicht etwa der eigentliche Traubensaft, da dieser das billigste Ingredienz ist, auch Färbemittel werden nicht im Uebermaasse angewendet, da die Originalweine weiss sind. Denn die Portugiesen, die früher ihre Weine mit Hollunderbeeren zu färben pflegten, haben diese Gewohnheit aufgegeben, nachdem sie fanden, dass es für den Wein nachtheilig war. Zur Nachahmung dieser Weine werden eine Menge im südlichen Frankreich gezogene billige Weinsorten verwendet, und der Anbau derselben hat daher in den letzten Jahren sehr zugenommen. Diese Weine haben an sich kaum 11 p. c. Alkohol. Durch Zusatz von Maulbeer-Syrup u. Alkohol wird die Stärke auf 21 p. c. erhöht. (Journ. of Appl.; Ind.-Bl. 12. 436.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Feb. 4

No. 52. **Chemisches** 29. December 1875.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

# Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

**für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.**

Dritte Folge. VI. Jahrgang.

**Inhalt.** Wochenbericht. — Die gefärbten Resorcinderivate, von RUDOLF WAGNER. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

## Wochenbericht.

### 3. Anorganische Chemie.

**D. Mendelejeff,** Bemerkungen in Bezug auf die Entdeckung des *Galliums*. Im Jahre 1869 hat Vf. in seiner Arbeit über die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente (Ann. Chem. Pharm. 8. Suppl. 144) das folgende Gesetz ausgesprochen: „Die Eigenschaften der Elemente (folglich auch der aus ihnen gebildeten einfachen und zusammengesetzten Körper) befinden sich in periodischer Abhängigkeit von deren Atomgewichten.“ Von den verschiedenen Anwendungen des Gesetzes citirt Vf. an diesem Orte nur folgende:

1. Dieses Gesetz bildet die Basis für ein vollständiges System der Elemente:

| Reihe | Erste Gruppe | Zweite Gruppe | Dritte Gruppe | Vierte Gruppe | Fünfte Gruppe | Sechste Gruppe | Siebente Gruppe | Achte Gruppe | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | " | " | " | $RH_4$ | $RH_3$ | $RH_2$ | RH | $(R_2H)$ | | | |
| | $R_2O$ | RO | $R_2O_3$ | $RO_2$ | $R_2O_5$ | $RO_3$ | $R_2O_7$ | $(RO_4)$ | | | |
| 1 | 1 H | | | | | | | | | | |
| 2 | Li 7 | Be 9 | B 11 | C 12 | $N_{14}$ | O 16 | F 19 | | | | |
| 3 | 23 Na | 24 Mg | 27 Al | 28 Si | 31 P | 32 S | 35 Cl | | | | |
| 4 | K 39 | Ca 40 | ? 44 | Ti 48 | V 51 | Cr 52 | Mn 55 | Fe 56, | Co 59, | Ni 59, | Cu 63 |
| 5 | (63 Cu) | 65 Zn | 68? | 72? | 75 As | 78 Se | 80 Br | | | | |
| 6 | Rb 85 | Sr 87 | Yt 88 | Zr 90 | Nb 94 | Mo 96 | ? 100 | Ru 104, | Rh 104, | Pl 106, | Ag 108 |
| 7 | (108 Ag | 112 Cd | 113 In | 118 Sn | 122 Sb | 125 Fe | 127 I | | | | |
| 8 | Cs 133 | Ba 137 | ? Di 138 | Ce 140 | " | " | " | Os 195, | Ir 197, | Pt 198, | Au 199 |
| 9 | " | " | " | " | " | " | " | | | | |
| 10 | " | " | Er 178 | ? La 180 | Ta 182 | W 184 | ? 190 | " | " | " | " |
| 11 | (199 Au | 200 Hg | 204 Tl | 207 Pb | 208 Bi | " | " | | | | |
| 12 | " | " | " | Th 231 | " | U 240 | " | " | " | " | " |

2. Das Gesetz verlangt die Aenderung der Atomgewichte einiger Metalle, die noch nicht nügend studirt sind.

| | Atomgew. der Metalle und Formeln ihrer Oxyde: Aeltere Zahlen | Vom Vf. vorgeschlagen | |
|---|---|---|---|
| Indium | 75 InO | 113 $In_2O_3$ | Die spec. Wärme des Indiums, bestimmt von Bunsen und vom Vf., spricht für die vorgeschlagene Aenderung. |
| Uran | 120 $U_2O_3$ | 240 $UO_3$ | Rammelsberg und Roscoe haben des Vf. Zahl angenommen. |
| Cer | 92 CeO<br>$Ce_3O_4$ | 138 $Ce_2O_3$<br>$CeO_2$ | Die spec. Wärme des Metalles und die Zusammensetzung seiner Salze sprechen für den Vorschlag. |
| Thorium | 116 ThO | 232 $ThO_2$ | Chydenius und Delafontaine haben schon vor dem Vf. dieselbe Aenderung vorgeschlagen. |
| Yttrium | 60 YO | 90 $Y_2O_3$ | |
| Erbium | 114 ErO | 171 $Er_2O_3$ | |
| Didym od. Lanthan (ungef.) | 92 RO | 138 $R_2O_3$ | Cleve hat die Formeln $R_2O_3$ angenommen. |

3. Das Gesetz zeigt die Lücken auf, welche noch in dem Systeme der bekannten Elemente vorhanden sind, und gestattet die Eigenschaften der unbekannten Elemente, sowie die ihrer Verbindungen voraus zu sagen. So z. B. finden sich in der Gruppe III u. IV der fünften Reihe zwei Lücken. Vf. hat die hier zu entdeckenden Elemente Ekaaluminium El und Ekasilicium Es genannt. Die Eigenschaften von El „aus dem periodischen Gesetze gefolgert, müssen die folgenden sein: Atomgewicht = 68; sein Oxyd wird die Formel $El_2O_3$ haben; seine Salze entsprechen der Formel $ElX_3$. So würde z. B. das Chlorid des Ekaaluminiums $ElCl_3$ sein; es müsste bei der Analyse 39 p. c. Metall und 61 p. c. Chlor geben und würde flüchtiger als Zinkchlorid, $ZnCl_2$, sein. Das Sulphür, $El_2S_3$, oder das Oxysulphür, $El_2(S,O)_3$, müsste durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden u. würde in Schwefelammonium unlöslich sein. Das Metall würde sich leicht durch Reduction darstellen lassen: seine Dichte wäre = 5,9 und daher sein Atomvolum = 11,5. Es wäre bei niedriger Temperatur schmelzbar. In Berührung mit Luft würde es sich nicht oxydiren. In Rothglühhitze müsste es das Wasser zersetzen. Das reine und geschmolzene Metall würde durch Säuren und Alkalien nur langsam angegriffen werden. Das Oxyd $El_2O_3$ hätte das spec. Gewicht 5,5; es müsste in starken Säuren und Alkalien löslich sein u. ein amorphes, in Wasser unlösliches Hydrat und neutrale und basische Salze, $El_2(OH,X)_6$, aber keine sauren Salze bilden. Sein Alaun, $ElK(SO_4)_2 12 H_2O$, würde löslicher als das entsprechende Aluminiumsalz u. weniger krystallisirbar sein. Da die basischen Eigenschaften von $El_2O_3$ hervortretender sein würden als die von $Al_2O_3$ u. weniger stark als die von ZnO, so lässt sich erwarten, dass es durch kohlens. Baryt gefällt werden würde. Die Flüchtigkeit, sowie die übrigen Eigenschaften von El halten die Mitte zwischen denen des Aluminiums und Indiums, und es ist deshalb wahrscheinlich, dass das fragliche Metall durch die Spectralanalyse entdeckt werden dürfte wie das Indium und Thallium.

Diese Eigenschaften des Ekaaluminiums wurden abgeleitet aus der Stellung desselben in dem periodischen Systeme der Elemente:

| Reihe | 2. Gruppe | 3. Gruppe | 4. Gruppe | 5. Gruppe |
|---|---|---|---|---|
| 3 | Mg | Al | Si | P |
| 5 | Zn | El | Es | As |
| 7 | Cd | In | Sn | Sb |

Lecoq de Boisbaudran hat nun mit Hülfe der Spectralanalyse ein neues Metall entdeckt und die Darstellungsmethode desselben (Fällung durch Schwefelwasserstoff vor dem Zink) und einige andere Eigenschaften (Fällung durch kohlens. Baryt, Löslichkeit des Hydrates in Ammoniak, Flüchtigkeit etc.) gestatten die Annahme, dass dieses Metall in der That das Ekaaluminium ist. Vf. fügt schliesslich hinzu, dass auch die Entdeckung des Ekasiliciums Es = 72 ($EsO_2$), dessen Eigenschaften ebenfalls in der citirten Abhandlung vorausgesagt sind, nicht auf sich warten lassen wird. Man muss es beim Arsen und Titan suchen. (C. r. **81**. 969.)

**Lecoq de Boisbaudran**, Ueber einige *Eigenschaften des Galliums*. Vf. hat jetzt eine hinreichende Menge von Galliumsalzen dargestellt, um damit ein prachtvolles Galliumspectrum zu erzeugen, welches ausserdem nur schwache Spuren der Zinklinien Zn $\alpha$ 144,62 und Zn $\gamma$ 150,05 zeigte. Weiter giebt er über die Reactionen Folgendes an: Das Kaliumeisencyanür scheint sich gegen Gallium ebenso zu verhalten wie gegen Zink. Eine verdünnte

Lösung der Chlorüre von Zn und Ga wurde mit 0,4 ihres Volumens HCl versetzt und darauf ein kleiner Ueberschuss Kaliumeisencyanür hinzugefügt. Endlich verdünnte man die Flüssigkeit mit dem vierfachen Volum Wasser. Alles Kalium und Zink wurden hierdurch niedergeschlagen, die Ferrocyanüre mit HCl gewaschen und durch Schwefelammonium zersetzt. Die salzsaure Lösung des so erhaltenen Sulphatgemenges zeigte die Linien von Zink und Gallium in grosser Schönheit. Cadmium fällt eine Lösung von Gallium- u. Zinkchlorid nicht, selbst nicht beim Sieden. Wenn man eine gemischte Lösung der beiden Chloride mit kohlens. Natron fractionirt fällt, so concentrirt sich das Gallium in den ersten Niederschlägen. Die Trennung ist so glatt, dass einer der ersten Niederschläge die Galliumlinien viel heller zeigt als die des Zinks, während der folgende nur noch schwach die Galliumlinie Ga $\alpha$ 417 zeigt und ausserdem ein helles Zinkspectrum giebt. Fügt man Essigsäure zu einer ammoniakalischen Lösung der Sulphate oder Chloride von Gallium und Zink, so wird fast alles Gallium als weisser flockig gelatinöser Niederschlag gefällt. Durch Sieden mit viel Essigsäure löst sich der Niederschlag nicht wieder auf.

Folgende Reactionen des Galliums wurden beobachtet: Das elektrische Spectrum des Galliumchlorides ist sehr glänzend. Die Linie 417 ist viel lebhafter als die Linie 404. Andere dem Gallium zuzuschreibende Linien wurden nicht beobachtet. Die Farbe des Funkens, welcher im Galliumchlorür überschlägt, ist hellviolett. In der Gasflamme wurde nur die Linie Ga $\alpha$ 417 erhalten, welche überdies sehr schwach und wenig beständig war, selbst mit einem Salz, welches ein sehr glänzendes elektrisches Spectrum gab. Das Galliumchlorid und -sulphat werden durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag aber löst sich zum grossen Theile im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf. Nimmt man den nicht gelösten Antheil mit Salzsäure auf und löst von Neuem in Ammoniak, so erhält man fast alles Gallium in ammoniakalischer Lösung. Eine ammoniakalische Lösung von Galliumsulphat und -chlorid wird in der Kälte und in der Wärme durch überschüssige Essigsäure gefällt; nur in sehr verdünnter Lösung erfolgt kein Niederschlag. Das Chlorid und Sulphat werden in der Kälte durch saures essigs. Ammoniak nicht niedergeschlagen, wohl aber in der Wärme. Das Sulphat verliert, wenn man es trocknet und so lange erhitzt, bis alle schwefelsauren Dämpfe aufhören, seine Löslichkeit in Wasser nicht; es ist in 60-proc. Alkohol löslich. Vf. hat ein Salz dargestellt, welches er für den Ammoniumgalliumalaun hält, konnte dasselbe aber weder analysiren noch krystallographisch bestimmen. Dieses Salz ist löslich in kaltem Wasser, wird aber beim Kochen der Lösung zersetzt und die Flüssigkeit trübt sich stark; es wird in der Wärme durch Zusatz von Essigsäure nicht zersetzt; es krystallisirt sehr leicht in Würfeln und Oktaedern, welche grosse Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Alaun haben; seine Lösung unter dem Mikroskope eingedampft zeigt die charakteristische Streifung des gewöhnlichen Alauns; die Krystalle wirken nicht auf polarisirtes Licht; ein kleiner Galliumalaunkrystall wurde einige Zeit in Wasser getaucht und dann in eine schwach übersättigte Lösung von Alluminiumammoniumalaun gebracht: er wuchs hierin alsbald und veranlasste die Krystallisation der Flüssigkeit; mit überschüssigem Ammoniak verhält sich der Galliumalaun wie die übrigen Salze des Metalles: etwas Oxyd wird niedergeschlagen, der Rest bleibt in Lösung. Die stark saure Lösung des $Ga_2Cl_6$ wird durch gelbes Blutlaugensalz gefällt. Die ammoniakalische Lösung des Galliumsulphates wird durch den elektrischen Strom zersetzt: Metallisches Gallium setzt sich auf der negativen Platinelektrode ab u. die positive bedeckt sich zugleich mit einem weisslichen Ueberzuge, der aus einer sich leicht ablösenden, in überschüssigem Ammoniak unlöslichen Haut besteht. Bei einem ersten Versuche setzten sich 1,6 Mgrm. Gallium in 4 Stunden und 30 Minuten auf einer Platinplatte ab, die ungefähr 185 Quadrat-Mmtr. Oberfläche hatte. Die positive Elektrode hatte 877 Quadrat-Mmtr. Fläche. Die Säule bestand aus 5 Chromsäureelementen (Zink 17 $\times$ 10 Cm). Vf. legt der Pariser Akademie eine Probe von 3,4 Mgrm. vor, welche sich in 5 Stunden und 40 Minuten auf einer Fläche von 123—124 Quadrat-Mmtr. abgesetzt hatten; die positive Elektrode hatte wieder 817 Quadrat-Mmtr. Fläche und der Strom war durch 10 Chromsäureelemente (Zink: 17 $\times$ 10 Cm) erzeugt. Das elektrolytische Gallium bildet eine stark anhaftende Schicht. Es ist hart und durch Reiben mit Achat ziemlich schwer zu poliren. Besser gelingt die Politur durch starken Druck mittels des Polirstahles. Das Metall nimmt dann einen starken Glanz an und scheint etwas weisser zu sein als das Platin. Wenn die Stärke des elektrischen Stromes und die Grösse der Elektroden eine passende ist, so erhält man das Gallium als eine schöne, matt silberweisse, fein granulirte und mit kleinen glänzenden Spitzen durchsäte Fläche. Gallium, welches auf der Platinplatte niedergeschlagen ist, oxydirt sich durch Waschen mit kaltem und heissem Wasser nicht, ebensowenig durch Trocknen an freier Luft bei 200°; es zersetzt das schwach mit Salzsäure angesäuerte Wasser in der Kälte und rascher noch in der Wärme unter lebhafter Wasserstoffentwickelung.

Die Salze des Galliums, welche Vf. bis jetzt zu seinen Untersuchungen benutzt hat, stammen aus der Blende von Pierrefitte. Vf. hat übrigens die Gegenwart dieses neuen Metalles auch in anderen Zinkmineralien constatirt u. besonders in einer durchscheinenden Blende von Santander. Vf. glaubt übrigens, dass das Gallium sich in allen Blenden findet.

Die Versuche haben übrigens gezeigt, dass es nur in sehr geringer Menge darin enthalten ist. Die ausserordentliche Empfindlichkeit der Spectralreaction liess anfänglich den Gehalt zu hoch erscheinen. Wenn, wie Vf. glaubt, das oben beschriebene Salz wirklich der Galliumalaun ist, so würde dem Gallium darin dieselbe chemische Function zukommen wie dem Aluminium und sein Oxyd würde die Formel $Ga_2O_3$ erhalten.

Am Schluss theilt Vf. mit, dass ihm bald nach der Abfassung dieser Mittheilung die vorstehende Abhandlung von Mendelejeff bekannt geworden sei. Er spricht sich dann aus, dass ihn ähnliche Ideen schon seit längerer Zeit bewegt haben, dass ihm die grosse Analogie des Stickstoff-, Gallium und Indiumspectrums aufgefallen sei und dass er daraus sogar auf Grund eines von ihm angegebenen Gesetzes das Aequivalent des Galliums berechnet habe. Im Uebrigen sei ihm die frühere Abhandlung Mendelejeff's nicht bekannt gewesen und dies erklärt er für ein Glück, da er sonst das Metall in den durch Ammoniak erzeugten Niederschlägen und nicht, wie er es wirklich gethan, in den ammoniakalischen Lösungen aufgesucht haben würde. Denn die Eigenschaften des hypothetischen Metalles müssen nach Mendelejeff die Mitte zwischen denen des Aluminiums und Indiums halten, deren Oxyde fast vollständig unlöslich in Ammoniak sind. Vf. hält es deshalb für sehr wahrscheinlich, dass ohne die von ihm verfolgte eigenthümliche Methode trotz der Theorien von Mendelejeff und auch trotz seiner eigenen theoretischen Speculationen das Gallium jedenfalls lange Zeit noch unentdeckt geblieben sein würde. (C. r. **81**. 1100.)

## 4. Organische Chemie.

**Méhay,** *Oxydation der Essigsäure* in neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeiten bei Gegenwart von alkalischen Nitraten und Phosphaten. Vf. beobachtete, als er ein Gemisch von essigs. und salpeters. Kalium einige Tage hatte stehen lassen, eine Gasentwickelung ähnlich wie bei der alkoholischen Gährung. Das Gas verlöschte die Flamme brennender Körper, wurde aber durch Kali nicht absorbirt. Er hält es hiernach für Stickstoff, behält sich aber eine genauere Untersuchung desselben vor. Der erste Versuch war durch Sättigung roher Potasche mittels Essigsäure und Salpetersäure angestellt worden. Als Vf denselben mit reinen Substanzen wiederholte, so blieb die Gasentwickelung aus, indem sich die Lösung ganz unverändert erhielt. Hiernach müsste man die Ursache der Gasentwickelung einem der rohen Potasche beigemengten fremden Körper zuschreiben. Nachdem constatirt war, dass dieses Salz Sulphat, Chlorid und Phosphat enthielt, setzte er jeden der letztgenannten Körper einem Gemenge von reinem Acetat und Nitrat zu. Bei Sulphat und Chlorid trat die Erscheinung nicht ein, dagegen wurde sie durch Phosphat in der ursprünglich beobachteten Weise hervorgerufen. Als man den Versuch mit den entsprechenden Natriumsalzen wiederholte, zeigte sich ganz dieselbe Erscheinung und es wurde darauf in der Folge namentlich mit Natriumsalzen gearbeitet. Meist wandte Vf. Flüssigkeiten an, die im Liter 6 Grm. eines jeden der genannten Natriumsalze enthielten; auch unter Anwendung anderer Verhältnisse tritt die Gasentwickelung ein, doch ist es besser, die Flüssigkeiten immer sehr verdünnt anzuwenden. Unter diesen Bedingungen und bei einer Temperatur von 20—25° beginnt die Reaction in der Regel nach Ablauf von 2—3 Tagen unter langsamer Stickstoffentwickelung; in einigen Fällen trat der Beginn erst nach 7—8 Tagen ein. Sobald die Gasentwickelung anfängt, wird die Flüssigkeit alkalisch, färbt sich schwach gelblich und man beobachtet die Abscheidung einer unlöslichen Substanz, welche in ihren physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit Pflanzenschleim oder Eiweiss hat. Ihre Menge nimmt mit der Alkalinität der Flüssigkeit zu, bis zu dem Augenblicke, wo die Gasentwickelung aufhört, wozu mitunter eine ziemlich lange Zeit erforderlich ist. Nach der Reaction findet man in der stark alkalischen Flüssigkeit eine grosse Menge kohlensauren Natriums. Versuche ergaben, dass die Menge der Kohlensäure, welche auf Kosten der Essigsäure hierbei gebildet worden ist, sehr variirt; in den meisten Fällen betrug sie etwa die Hälfte der angewendeten Essigsäure. Diese Grenze wurde nicht überschritten, so vielfältig man auch die relativen Mengen der drei Salze variirte. Vf. vermag jetzt noch nicht eine erschöpfende Darstellung des Vorganges zu geben. Die beiden Punkte, welche er für die hauptsächlichsten betrachtet und bei seinen Untersuchungen zumeist ins Auge gefasst hat, sind einerseits das Studium der unlöslichen Substanz, die sich während der Gasentwickelung bildet u. alle physikalischen Eigenschaften besitzt, welche gewisse Chemiker den sogenannten halborganisirten Verbindungen zuschreiben; andererseits der Einfluss der Phosphorsäure, welche sich hier anscheinend wie eine katalytische Substanz oder wie ein Ferment verhält. Was jene unlösliche Substanz anlangt, so beschränkt sich Vf. zunächst auf folgende Angaben: 1. Unter Zusatz von etwas Salzsäure, durch Dialyse gereinigt, brennt sie unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes u. nach vollständiger Oxydation des letzteren bleiben einige Procent Asche. 2. Die Substanz ist stickstoffhaltig; eine Verbrennung mit Natronkalk ergab 9,96 p. c. 3. Sie ist unlöslich oder wenigstens sehr schwerlöslich in kaustischem Kali und Natron, selbst in concentrirten Lösungen. 4. Ebenso unlöslich ist sie in Alkohol, welcher sie gerade so zusammenzieht wie die organischen Schleim-

ınd besonders denjenigen, der aus Zucker bei der Schleimgährung entsteht: Fügt man ! Vol. 95-gräd. Alkohol zu einem Volum der Flüssigkeit, so wird die Substanz fast vollständig niedergeschlagen und lässt sich durch Decantation und durch Filtriren abscheiden; n concentrirter Chlorwasserstoffsäure dagegen ist sie löslich und besser noch in Schwefelsäuremonhydrat; diese Lösungen werden durch überschüssiges Kali oder Natron wiederum gefällt. — Dass die Wirkung der Phosphorsäure grosse Aehnlichkeit mit der Wirkung eines Fermentes hat, zeigt sich auch daraus, dass die Reaction nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen von Statten geht. Bei 40° ist sie lebhafter als zwischen 20 und 25° und bei 70° hört sie ganz auf. Die Zersetzung tritt nicht mehr ein, wenn man die Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure oder Salpetersäure schwach sauer macht; dagegen beginnt sie wieder, sobald man die freien Säuren durch Kalium- oder Natriumcarbonat abstumpft, allerdings mit weniger Bestimmtheit, als wenn die Lösung von Anfang an neutral war. Vf. spricht schliesslich die Vermuthung aus, dass auch die übrigen Homologen der Essigsäure sich ähnlich verhalten. Versuche hierüber hat er noch nicht angestellt. Dagegen hat er dargethan, dass auch die alkalischen Tartrate eine ähnliche Zersetzung erleiden, bei welcher sich Kalium- oder Natriumcarbonat und eine unlösliche stickstoffhaltige Substanz unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickstoff bilden. (C. r. **81**. 671.)

**S. P. Sadtler,** Ueber eine *neue Entstehungsweise der Tartronsäure.* Wenn die Tartronsäure identisch mit Oxymalonsäure ist, so liegt die Vermuthung nahe, dieselbe auch als Oxydationsproduct des Glycerins auftreten zu sehen. Nach den Versuchen des Vf's. scheint sich in der That eine derartige Entstehung der Säure herauszustellen. Durch Behandlung einer Mischung von gleichen Gewichtstheilen Glycerin und Wasser mit rauchender Salpetersäure, Versetzen des Reactionsproductes mit Bleicarbonat und Trennung des dabei abgeschiedenen Bleioxalates wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche nach einigem Concentriren krystallinische Krusten von Bleiglycerat absetzte. Letztere trennte man von der Mutterlauge, behandelte ihre Lösung mit Schwefelwasserstoff, neutralisirte die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit mit Calciumcarbonat und versetzte darauf die Mischung mit 95-proc. Alkohol. Die vorhandenen Calciumsalze werden hierbei zum grössten Theile sofort und vollständig nach 12-stündigem Stehen gefällt. Vf. hielt das Salz zuerst für reines Calciumglycerat, allein beim Auflösen in warmem Wasser blieb ein Rückstand, der nur durch fortgesetztes Kochen in Lösung gebracht werden konnte. Dieser schwer lösliche Rückstand wurde mit kaltem Wasser gewaschen und erschien als glanzloses, weisses, fast unfühlbares Pulver, sehr abstechend von dem krystallinischen Glycerate. Die Analyse ergab im Mittel 25,19 p. c. Ca, während das Calciumtartronat 25,32, das Calciumglycerat mit Einschluss von 2 Mol. Krystallwasser nur 13,99 p. c. enthält. Eine Elementaranalyse konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden. Dagegen schied Vf. aus einem noch vorhandenen Reste des Präparates das Calcium durch Oxalsäure ab und dampfte die so erhaltene freie Säure ein, wobei sie sich in Form von kleinen Krystallen ausschied. Diese erschienen unter der Loupe als Tafeln, deren Gestalt sehr wohl übereinstimmte mit der aus Nitroweinsäure dargestellten tafelförmigen Tartronsäure. Um grössere Mengen Tartronsäure zu erhalten, hat Vf. seitdem mehrere Portionen Glycerin oxydirt und die Producte in gleicher Weise behandelt. Diesmal aber erhielt er keine Tartronsäure oder doch nur Spuren des schwer löslichen Calciumsalzes. Offenbar war die Oxydation in anderer Weise verlaufen, worüber man sich nicht wundern kann, da die Oxydation durch Salpetersäure kaum zu controliren ist. So können sowohl Glycerin- als auch Tartronsäure in Oxalsäure übergehen, welch letztere stets in beträchtlicher, wenn auch wechselnder Menge entsteht. Vf. will die Umstände, unter denen die Tartronsäure entsteht, genauer festzustellen suchen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1456.)

**G. Bruylants,** Ueber die *Producte der trockenen Destillation des Colophoniums.* Ein Gemisch von Colophonium und gelöschtem Kalk wurde aus einer eisernen Röhre destillirt. Durch Fractioniren erhielt man aus dem Destillate mehrere Producte, deren Siedepunkte beinahe constant waren: 1. Eine bei 50° siedende Flüssigkeit, welche durch Natrium keine Einwirkung erleidet und die Dampfdichte 2,08 und das Moleculargewicht 71 hat. Die berechnete Dampfdichte und das Moleculargewicht des Amylens sind 2,11 und 70; man kann also wohl das Product als *Amylen* betrachten. 2. Eine zwischen 90 u. 95° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruche, brennendem Geschmacke, unlöslich in Wasser u. leichter als dieses, in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar; Dampfdichte 3,03, Moleculargewicht 88. Die Dampfdichte und das Moleculargewicht von $C_5H_{10}O$ sind 2,97 u. 86. Dieser Körper bildet keine krystallinische Verbindung mit Natriumdisulphit, scheint sich jedoch mit Salzsäure zu verbinden. Wenn man ihn mit Phosphorpentachlorid behandelt, so entwickelt sich eine grosse Menge von Salzsäure. Das Product dieser Reaction, getrennt von Phosphorchlorür, gewaschen mit Wasser und getrocknet über Chlorcalcium, geht bei der Destillation zwischen 80 und 140° über. Das Product, welches gegen 95° siedete, wurde analysirt. Man fand 32,7 Chlor; das einfach gechlorte Amylen $C_5H_9Cl$ fordert 33,6 Chlor. — Die Gase, welche sich während der Destillation des Colophoniums entwickeln, wurden durch Brom geleitet. Ein Theil wird absorbirt, ein anderer geht unverändert hindurch und be-

steht aus Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n+2}$. Die Bromverbindungen wurden durch Fractioniren getrennt u. analysirt. Man erhielt Zahlen, welche mit der Formel des Dibromäthylens und des Dibrompropylens übereinstimmten. Letzteres wurde mit alkoholischem Kali behandelt und daraus eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 65° erhalten, deren Dampfdichte 4,15, Moleculargewicht 120. Die dem einfach gebromten Propylen entsprechenden Zahlen sind 4,18 und 121. (Ber. Chem. Ges. 8. 1463.)

**N. Menschutkin,** Ueber *Dimethylparabansäure und Succidcyanäther.* (Ann. Chem. **178.** 201; C.-Bl. 1874. 262.)

**Ira Remsen,** Untersuchungen über die *Parasulphobenzoësäure.* (Ann. Chem. 178. 273.)

**O. Hesse,** Ueber *Chinicin und Cinchonicin.* (Ann. Chem. **178.** 244.)

**H. Schiff,** *Synthese geschwefelter Gerbsäuren.* Ausführliche Abhandlung. Phenolsulphosäureanhydrid, Trichlorhydrochinonsulphosäure, Pyrogallolsulphosäure, Sulphotanninsäure, Pentacetylsulphotanninsäure, Sulphosäuren aus Phloroglucin. (Ann. Chem. **178.** 171; C.-Bl. 1872. 666; 1873. 217.)

## 5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

**C. Bender,** Das *Gas der Aepfel.* Diese Untersuchung ergab Folgendes. Die Aepfel enthalten in ihrem Innern Stickstoff und Kohlensäure in wechselnden Mengen, und zwar nimmt mit dem Reiferwerden die Kohlensäuremenge zu. Der Stickstoffgehalt entstammt der atmosphärischen Luft, welche durch die Schale diffundirt. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft wird bei seinem Eintritte in den Apfel sofort zur Oxydation verwendet, so dass das Gas der Aepfel keinen Sauerstoff enthält. Im Innern des Apfels findet eine Gährung Statt, bei welcher als gasförmiges Product Kohlensäure auftritt. Unreife Aepfel scheinen in allen erwähnten Beziehungen keine wesentliche Verschiedenheit zu zeigen. (Ann. Chem. **178.** 353.)

**H. Schwarz,** *Dialysirung von Kuhharn.* Kuhharn, der zur Gewinnung von Hippursäure abgedampft wurde, gab diese nur in sehr geringen Mengen, enthielt aber sehr beträchtliche Mengen Harnstoff, welchen Vf. theils durch Salpetersäure und Oxalsäure, theils durch Dialyse der conc. Flüssigkeit rein in sehr schönen Krystallen darstellte. Er empfiehlt zur Durführung der Dialyse die aus Pergamentpapier angefertigten Schläuche, resp. Einsäcke aus der Fabrik von A. Eckstein in Wien. Bindet man das untere Ende eines solchen Schlauches um einen Kautschukstopfen oder besser noch um einen Glasstopfen fest, über den man ein passendes Stück eines Kautschukschlauches gezogen hat, und hängt man ihn dann in einen Cylinder mit destillirtem Wasser, welches man durch ein bis zum Boden reichendes Heberrohr abfliessen lassen kann, so erhält man einen äusserst wirksamen Dialysirungsapparat. Statt des Hebers kann natürlich auch ein nahe dem Fusse des Cylinders angebrachter Hahn dienen. Oben lässt man dann reines Wasser tropfenweise zufliessen. Zur Dialyse grösserer Mengen hat Vf. einen Apparat construirt, den er unter Beigabe von Abbildungen erläutert. (Pol. J. **218.** 218.)

**Caulet,** *Alkalescens des Blutes und des Harns* unter dem Einflusse von Kalk und Magnesia. Nach dem Gebrauche kalkreicher Mineralwasser nimmt der Harn alkalische Reaction an, die von den Autoren auf den Gehalt an doppeltkohlens. Kalk zurückgeführt wird. Nach Vf. bleibt die alkalische Reaction jedoch bestehen, wenn man den Harn kocht, wobei sich der durch die freie Kohlensäure gelöste Kalk ausscheidet, beruht demnach also auf einem Gehalte an Natron (resp. Kali). Die Alkalescenz lässt sich nicht auf den geringen Gehalt der Mineralwässer an kohlens. Alkalien zurückführen, denn sie tritt nicht mehr ein, wenn man dieselben durch Aufkochen von ihrem Kalkgehalte befreit hat. Denselben Effect haben künstlich dargestellte Flüssigkeiten mit einem Gehalte an Zuckerkalk, doppeltkohlens. Kalk und doppeltkohlens. Magnesia. Der Gehalt des Harns an Kalk u. Magnesiaphosphat soll dabei nicht zunehmen. Die Zunahme der Alkalescenz leitet Vf. von der Neutralisation des Magensaftes durch den kohlensauren Kalk ab, also von Säureentziehung. Vf. stützt sich dabei hauptsächlich darauf, dass beim Gebrauche von Kalksalzen oder organischen Säuren der Harn seine saure Reaction bewahrt. Die alkalische Reaction tritt dem entsprechend auch erst 4—5 Stunden nach Einnahme des Kalksalzes ein und die Wirkung hält länger an wie die der kohlensauren Alkalien. (Med. C.-Bl. **13.** 906.)

**Husemann,** *Thymol als Antisepticum.* Eine praktisch medicinische Bedeutung hat das Thymol bekanntlich nur wegen seiner fäulnisswidrigen Wirkung. Im J. 1866 empfahl Paquet dasselbe als wohlriechenderes Ersatzmittel der Carbolsäure zu Desinfectionszwecken und namentlich zum Wundverbande. Auf Paquet's Versuche gründet sich sicherlich die Aufnahme des Thymianöles, dessen hauptsächlichsten Bestandtheil das Thymol ausmacht, unter die Ingredienzen des Räucheressigs. Versuche, welche J. Valverde auf Veranlassung des Vfs. über die fäulnisswidrigen Eigenschaften des Thymols anstellte, ergaben eine ausgezeichnete antiseptische Wirkung desselben, indem sowohl die Leichname mit Thymol vergifteter Thiere sich bei heissem Wetter lange unverändert halten und Fleisch u. Eiweissstücke in kalt gesättigter wässeriger Lösung des Thymols bei obschon nicht völligem

Ausschlusse der Luft 8—9 Mon. u. noch länger unverändert bleiben. Letzteres ist auch bei freiem Luftzutritte der Fall, wo das Thymol die Carbolsäure, in einer gleich starken wässerigen Lösung (1 : 333) angewendet, als fäulnisswidriges Mittel übertrifft, was sich leicht daraus erklärt, dass die Carbolsäure einerseits weit flüchtiger ist, andererseits auch weit leichter sich theilweise zu anderen Stoffen oxydirt, welche geringere oder gar keine antiseptische Wirkung besitzen. Da nun der Geruch des Thymols ein angenehmer ist und das Mittel wegen seiner geringeren Giftigkeit keine Veranlassung zu den vielen traurigen Vorkommnissen bietet, welche unvorsichtige Aufbewahrung der Carbolsäure im Laufe des letzten Jahrzehnts in so reichlichem Maasse veranlasst hat, dürfte Thymol trotz seines hohen Preises die Aufmerksamkeit der Aerzte verdienen. (Ind.-Bl. 1875. 442.)

## 7. Analytische Chemie.

**V. Griesmayer**, *Malligand's Ebullioskop.* Vf. beschreibt den von uns bereits schon früher (C.-Bl. 1875. 409) citirten Apparat und giebt die Resultate, welche eine Prüfung desselben durch eine von der Pariser Akademie eingesetzte Commission ergeben hat. Es sind folgende. Das Ebullioskop hat gezeigt: 1. dass die Mehrzahl der fixen und löslichen Substanzen den Siedepunkt einer alkoholischen Flüssigkeit verzögern und manche sogar empfindlich herabdrücken; 2. dass diese Substanzen sich immer im Weine vereint finden, aber in verschiedenen Verhältnissen; 3. dass diese Substanzen bei Tischweinen, deren Gährung vollendet ist, sich genügend compensiren; 4. dass bei Liqueuren und unvollständig vergohrenen Weinen der Siedepunkt voraus ist, dass man aber diese Anomalie durch Verschneiden mit Wasser beseitigen kann; 5. dass man unter den schlimmsten Bedingungen keinen Fehler begeht, der $^1/_6{}^0$ übersteigt, und dass man in gewöhnlichen Fällen bis auf $^1/_{20}{}^0$ sicher ist; 6. dass diese Operation leicht und schnell geht; 7. dass die Instrumente in Folge ihrer sorgfältigen Graduirung unter sich vergleichbar sind, und dass daher das Ebullioskop von Malligand das beste bisher bekannte Verfahren zur Alkoholbestimmung liefert.

Hieran schliesst Vf. einen Bericht über seine eigenen Versuche, welche zunächst das eben Gesagte vollkommen bestätigen. Sodann suchte er die Anwendung des Apparates auch für die Bieranalyse zu prüfen u. den Einfluss des Bierextractgehaltes auf die Procentanzeige zu ermitteln. Es ergab sich daraus folgendes: Das Ebullioskop ist in gleicher Weise wie für die Weinanalyse auch für die Bieranalyse geeignet und besonders zu empfehlen. Der Gehalt an Dextrin und Proteïnen, wie er im Bierextracte vorkommt, ist ohne wesentlichen Einfluss auf den Siedepunkt und das Verfahren viel einfacher und schneller als die Destillationsmethode und viel exacter als die saccharimetrische Bestimmung. (Pol. J. **218**. 262.)

**Audoynaud**, Untersuchungen über den *Ammoniakgehalt des Meerwassers* und des Wassers der Salzsümpfe in der Umgegend von Montpellier. Vf. bestimmte zunächst das im Meerwasser enthaltene fertig gebildete Ammoniak, indem er es durch Kochen mit Magnesia austrieb. Man erhielt aus 1 Liter Meerwasser geschöpft

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| den 21. Mai, | untersucht | 1 | Tag | später | 0,16 Mgrm. |
| „ 16. Juni, | „ | 1 | „ | „ | 0,27 „ |
| „ 21. „ | „ | 4 | „ | „ | 1,19 „ |
| „ 26. „ | „ | 2 | „ | „ | 1,22 „ |
| „ 11. Juli | „ | 1 | „ | „ | 0,16 „ |
| „ 19. „ | „ | 7 | „ | „ | 0,22 „ |

Die beiden Angaben vom 21. und 26. Juni entsprechen der Periode der grossen Unwetter, welche die Ueberschwemmungen des südlichen Frankreich verursacht haben. In den drei Tagen vom 22.—24. Juni fielen auf den Hectar Boden der landwirthschaftlichen Schule von Montpellier 1 Mill. Lit. Regen, welcher mehr als 1 Kgrm. Ammoniak enthielt. Durch die atmosphärischen Niederschläge wird also der Gehalt des Meerwassers an Ammoniak und wahrscheinlich auch an organischer Substanz ganz merklich beeinflusst. Dass das Meerwasser überhaupt Ammoniak enthält, ist schon durch frühere Beobachter genügend dargethan, nicht aber, ob dasselbe in gebundenem oder in freiem Zustande vorkommt. Vf. hat folgendes beobachtet. Wenn man Meerwasser kurze Zeit nach dem Schöpfen prüft, so findet man kein flüchtiges Ammoniak darin, wohl aber, nachdem das Wasser einige Tage lang gestanden hat. So fand man in einem Wasser vom 26. Juni nach 5 Tagen 1,06 Mgrm., in einem anderen vom 11. Juli nach 3 Tagen 0,08 Mgrm, in einem Wasser vom 19. Juli nach 7 Tagen 0,18 Mgrm. und endlich in einem Wasser vom 3. Mai am 1. Tage 0,16 und nach 12 Tagen 0,60 Mgrm. Die Untersuchung der Sumpfwasser ergab ähnliche Resultate. Flache Teiche, die reich an Vegetabilien sind, geben ammoniakhaltige Wässer, dagegen sind andere, in denen keine Wasserpflanzen leben, frei davon.

Das Gesammtresultat der Untersuchung ist folgendes: Das Meerwasser enthält kein flüchtiges Ammoniak und kann deshalb solches auch nicht an die Atmosphäre abtreten. Die Ammoniaksalze, welche durch die Flüsse ins Meer geführt werden und durch Reduc-

tion der Nitrate entstanden sind, werden durch die kleinen zahllosen Organismen, welche im Meerwasser leben, assimilirt; ihre Leichen bedecken sich am Boden des Meeres mit erdigem Absatz und tragen zur Bildung der geologischen Schichten bei, die vielleicht erst in einer uns unbekannten Zukunft an die Luftvegetation den Stickstoff wieder zurückerstatten, ebenso wie uns jetzt die Schichten früherer geologischen Perioden den Stickstoff jener Zeiten zurückerstatten. (C. r. **81**. 619.)

**H. Schwarz**, *Bestimmung von Gold im Schwefelkies.* Statt der gewöhnlichen Methode, den Schwefelkies zu rösten und mit Borax und Blei einzutränken, wählte Vf. folgenden Weg. Wenn man das Doppelschwefeleisen für sich mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so wird es dadurch so gut wie gar nicht angegriffen, während Einfach-Schwefeleisen dadurch sehr leicht zersetzt wird. Schwefelgold, Schwefelsilber u. dgl. bleiben natürlich ungelöst. Vf. schmolz daher 100 Grm. des fraglichen Schwefelkieses mit 46,6 Grm. feinen reinen Eisenfeilspähnen unter einer Decke von Kochsalz zusammen, pulverisirte das entstandene Einfach-Schwefeleisen gröblich und übergoss es in einer Gasentwickelungsflasche mit mässig verdünnter Schwefelsäure. Es trat eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein, der zur Bereitung von Schwefelammonium verwendet wurde. Die Lösung wurde von dem geringen schwärzlichen Rückstand abfiltrirt, dieser ausgewaschen, getrocknet und auf einem Thonscherben geröstet. Schliesslich wurde Boraxglas zugefügt, etwa 2 Grm. reines Kornblei darüber gestreut und nun in der Muffel so lange geschmolzen, bis sich ein einziges Bleikorn, in einer eisenreichen Schlacke schwimmend, gebildet hatte. Dieses wurde in einen Giessbuckel gegossen, abgeschlackt und auf der Kapelle abgetrieben. Es blieb ein minimales Korn zurück, in welchem die Gegenwart von Gold durch Auflösen in Königswasser, Abdampfen des Säureüberschusses, Aufnehmen mit wenig Wasser und Zusatz einer Zinnsalzlösung durch die Bildung von Cassius-Purpur, auch durch die Reduction mittels Eisenvitriol nachgewiesen werden konnte. (Pol. J. **218**. 212.)

**P. Grützner**, Ueber die *Bestimmung des Pepsins.* Vf. giebt noch einige genauere Angaben über die schon von ihm beschriebene colorimetrische Methode (C.-Bl. 1874. *346*) Er empfiehlt eine Reihe von gleich dicken Reagenzgläsern mit Carminlösung verschiedener Concentration zu füllen, um sie zum Vergleiche zu benutzen. Man löst Carmin in Ammoniak und verdünnt mit Glycerin, so dass man eine 0,1 proc. Carminlösung erhält. Von dieser Carminlösung mischt man 0,1 C.-C. mit 19,9 C.-C. Wasser, 0,2 mit 19,8 etc. bis 1,0 mit 19 C.-C. Wasser. Man kann die Färbung der Flüssigkeit durch Auflösung des gefärbten Fibrins natürlich nur so lange als Maassstab für den Pepsingehalt betrachten, als noch etwas Fibrin ungelöst ist. Die Unterschiede mehrerer Flüssigkeiten von ungleichem Pepsingehalte verwischen sich, wenn man die Einwirkung sehr lange andauern lässt, da alsdann auch die schwächere Pepsinlösung schliesslich alles Fibrin auflöst. (Med. C.-Bl. **13**. 894.)

**Ommen**, Zur *Reaction des Chloralhydrates auf Pfefferminzöl.* Diese von Jehn (C.-Bl. 1873. 608) angegebene Reaction ist schon früher von Ommen aufgefunden worden, wie sich aus einer Correspondenz in der pharm. Centralhalle v. J. 1872 ergiebt. Die Reaction zeigt sich gewöhnlich sehr bald und wohl am deutlichsten, wenn man auf das in einem Porcellanschälchen befindliche Chloralhydrat einen Tropfen Pfefferminzöl bringt. Das Chloralhydrat färbt sich alsdann zuerst blass rosenroth und wird allmälig braun. Nur ein einziges Mal hat es dem Vf. nicht gelingen wollen, die Reaction zu erlangen, und zwar mit dem ihm gerade jetzt zu Gebote stehenden Chloralhydrat. Er hat indess gefunden, dass auch mit diesem die Reaction hervorgebracht werden kann, wenn man die in einem Porcellanschälchen befindlichen Chloralhydratkrystalle vor oder nach dem Vermischen mit Pfefferminzöl mit einem mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure oder Phosphorsäure benetzten Stäbchen durchrührt. Eine Auflösung des dem Vf. augenblicklich zu Gebote stehenden Chloralhydrates in möglichst wenig Wasser wird auf Zusatz von Pfefferminzöl nicht roth gefärbt. Setzt man aber zu der Lösung vor oder nach dem Hinzufügen von Pfefferminzöl eine der genannten Säuren, so zeigt sich auch hier eine rothe oder braune Färbung, welche auf Zusatz von mehr Wasser wieder verschwindet. (Pharm C.-H. **16**. 402.)

**H. Schwarz**, *Theeinbestimmungen.* Vf. erhielt aus den Londoner Docks original Theemuster, welche er von **Petrik** auf Theein quantitativ prüfen liess. Zu diesem Zweck wurde der Thee mit angesäuertem Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit mit Aetzkalk zur Trockene gebracht und mit Aether extrahirt, welcher das Theein nach dem Verdunsten auf einer gewogenen Glasschale fertig zum Wägen hinterliess. Man erhielt folgende Resultate

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kaisow Congon | 2 | Shill. | — | Pence | pro | Pfd. | 2,4 | p. c. Theein |
| „ „ | 1 | „ | 8 | „ | „ | „ | 1,7 | „ „ |
| „ „ | 2 | „ | 8 | „ | „ | „ | 1,5 | „ „ |
| Finest Gunpowder | 2 | „ | 7 | „ | „ | „ | 1,4 | „ „ |
| „ Mayune Gunpowder | 3 | „ | 9 | „ | „ | „ | 2,1 | „ „ |
| „ Souchong | 2 | „ | 6 | „ | „ | „ | 2,12 | „ „ |
| Theestaub (10,8 p. c. Asche) | | | | | | | 1,46 | „ „ |

Die Preise scheinen keineswegs mit dem Gehalte an Theein im Verhältnisse zu stehen. (Pol. J. **218**. 220.)

**H. Schwarz**, Analyse von *Fledermaus-Guano*. In einer Höhle bei Raab in Ungarn wurden Lager von Fledermaus-Guano entdeckt. Vf. fand in einer Sorte 0,98–0,84 p. c. Stickstoff und 11,03 Phosphorsäure, in einer anderen 0,70 Stickstoff, 10,56 Phosphorsäure, 32,80 Sand und 31,62 Glühverlust. Die Phosphorsäure war zum Theil an Eisenoxyd und Thonerde gebunden. (Pol. J. **218**. 215.)

---

## Die gefärben Resorcinderivate,

von

Rudolf Wagner.

Nachdem es in der neuesten Zeit gelungen ist, das Resorcin auf wohlfeile Weise aus Benzolderivaten darzustellen, dürfen die jüngst von verschiedenen Forschern erhaltenen farbigen Abkömmlinge des Resorcins die Aufmerksamkeit der technischen Chemiker mit vollem Rechte in Anspruch nehmen, da es sich in der That um höchst werthvolle Farbstoffe handelt, die sicherlich in einer nicht fern liegenden Zeit als mächtige Concurrenten der „Anilinfarben" auftreten werden.

Das Resorcin wurde vor zehn Jahren von H. Hlasiwetz und H. Barth (Annalen der Chemie und Pharmacie **130**. 354; **139**. 77) entdeckt. Man erhielt es als Zersetzungsproduct einiger Gummiharze der Umbelliferen (Ammoniakgummi, Galbanum und Asafoetida) durch schmelzendes Kaliumhydroxyd. Später fand man, dass es bei gleicher Behandlung auch aus dem Sagapen und dem Xanthorrhoeaharze (Acaroïdharz) entstehe. Seiner Entstehungsweise aus gewissen Harzen und seiner Aehnlichkeit mit Orcin halber nannte man es von Resina und dem Stoffe der Orseille Resorcin. Sommer (Arch. d. Pharm. **98**. 1; Ann. d. Chem. u. Pharm. **95**. 17) wies einige Zeit darauf nach, dass das aus den Umbelliferenharzen isolirte Umbelliferon, sowohl aus den als Droguen im Handel vorkommenden Harzen, als auch aus den künstlich durch Ausziehen der Wurzeln der Angelica, des Levisticum und der Imperatoria mit Alkohol und Verdampfen der weingeistigen Auszüge erhaltenen Harzen dargestellt, mit schmelzenden Alkalien behandelt Resorcin gebe. Vor zwei Jahren endlich fanden Hlasiwetz und Weidel (Jahresber. 1874. 491), dass das Spaltungsproduct des Peucedanins mit Salzsäure, das Oroselon, beim Behandeln mit schmelzendem Kali unter Wasseraufnahme neben Essigsäure Resorcin bilde.

Aber nicht blos Körper aus der Familie der Umbelliferen können Resorcin bilden. E. Kopp (Jahresber. 1874. 760) fand, dass durch trockne Destillation des Extractes des Rothholzes (von Caesalpinia echinata) oder besser noch des daraus dargestellten Brasilins Resorcin in reichlicher Menge entstehe.

Was die Zusammensetzung des Resorcins betrifft, so ist dieselbe durch die Bruttoformel $C_6H_6O_2$ ausdrückbar. Es gehört zu den zahlreichen Verbindungen der Benzolderivate und speciell zu den Dihydroxybenzolen oder Diphenolen, so dass seine Formel geschrieben werden muss $C_6H_4(OH)_2$. Es ist isomer mit dem Brenzkatechin (Oxyphensäure) und dem Hydrochinon. Von diesen drei Körpern scheint das Brenzkatechin die Orthoverbindung, das Hydrochinon die Meta- und das Resorcin die Paraverbindung zu sein. Das Resorcin wäre mithin Para-Dioxybenzol.

Auf diesen Anschauungen fussend, suchte man nun das Resorcin aus Benzol u. dessen Substitutionsproducten darzustellen. Körner (Ztschr. für Chem. 1866. 662) zeigte zuerst im Jahre 1866, dass das aus dem Dinitrobenzol erhaltene Parajodphenol durch Behandeln mit schmelzendem Kaliumhydroxyd in Resorcin übergeführt werde:

$$C_6H_4J.OH + K(OH) = C_6H_4(OH)_2 + KJ.$$

In jüngster Zeit wurde von C. Wurster und E. Nölting (Ber. der Deutsch.

chem. Ges. 1874. 905) Bromphenol, aus Bromnitrobenzol erhalten, gleichfalls in Resorcin umgewandelt.

Aus diesen Bildungsweisen haben sich nun einige Darstellungsarten entwickelt, die das Resorcin zu einem nicht zu hohen Preise herzustellen gestatten. Erwähnungswerth sind folgende:

a. Durch Auflösen von Halogenderivaten des Benzols — gewöhnlich nimmt man Chlor- oder Brombenzol — in rauchender Schwefelsäure entsteht die Chlorbenzolsulphonsäure (oder die entsprechende Bromverbindung) $C_6H_4Cl.SO_2.OH$, deren Natriumsalz, mit Aetznatron geschmolzen, Resorcin bildet:

$$C_6H_4Cl.SO_2.ONa + 2\,Na(OH) = C_6H_4(OH)_2 + NaCl + Na_2SO_3.$$

b. Wenn man eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von Phenol in Schwefelsäure erwärmt, so geht die zuerst entstandene Orthophenolsulphonsäure in eine andere isomere Modification, die Metaphenolsulphonsäure, $C_6H_4(OH).SO_2.OH$, über, deren Natriumverbindung, mit schmelzendem Alkalihydrat zusammengebracht, gleichfalls reichlich Resorcin giebt:

c. Die dritte und wie es scheint beste Methode der Resorcindarstellung ist die aus Benzoldisulphonsäure, $C_6H_4(SO_2.OH)_2$. Diese Säure entsteht beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure. Beim Schmelzen des Natriumsalzes dieser Säure mit Aetznatron bilden sich grosse Mengen von Resorcin:

$$C_6H_4(SO_2.ONa)_2 + 2\,Na(OH) = C_6H_4(OH)_2 + 2\,Na_2SO_3.$$

Die Haupteigenschaften des Resorcins sind folgende: Es krystallisirt in reiner Gestalt in Tafeln oder Prismen des triklinoëdrischen Systems, schmilzt bei *110°* u. siedet bei 271°. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht löslich aber in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Es ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, besitzt einen süsslichen Geschmack und kratzenden Nachgeschmack u. färbt sich an der Luft liegend nach und nach röthlich. Die wässerige Lösung giebt beim Erwärmen schon weit unter dem Siedepunkte mit den Wasserdämpfen Resorcin ab. Mit Eisenchlorid färbt sie sich dunkelviolet, mit Bleiacetat giebt sie keinen Niederschlag (zum Unterschiede von dem Brenzkatechin oder der Oxyphensäure, welche damit einen weissen Niederschlag bildet). Chlorkalk und Chlornatron erzeugen mit einer wässerigen Lösung von Resorcin gleichfalls eine violettte Färbung. Silbernitrat mit Ammoniak versetzt wird durch Resorcin mit Leichtigkeit reducirt. Durch Ammoniak wird das Resorcin bei Luftzutritt erst rosenroth, dann bräunlich. Beim Kochen einer Resorcinlösung mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure entwickelt sich kein Chinongeruch (Unterschied von dem mit dem Resorcin isomeren Hydrochinon).

Von grossem Interesse sind die farbigen Azoverbindungen des Resorcins, die von P. Weselsky 1871 (Ber. der Deutsch. chem. Ges. 1871. 32 u. 613) entdeckt u. untersucht wurden. Je nach der Menge des darin enthaltenen Stickstoffes hat man Di- und Tetrazoresorcinverbindungen zu unterscheiden.

*α*. Die Diazoverbindungen. Leitet man salpetrige Säure in eine Lösung von Resorcin in Aether, so entsteht das Diazoresorcin, $C_{18}H_{12}N_2O_6$, nach folgender Paradigma:

$$3(C_6H_4(OH)_2) + N_2O_3 = C_{18}H_{12}N_2O_6 + 3\,H_2O.$$

Dieser Körper erscheint in granatrothen Krystallen mit metallgrünglänzenden Flächen und löst sich in Alkohol zu einer purpurrothen Flüssigkeit, welche mit Alkalien tief indigblau wird.

Aus dem Diazoresorcin bildet sich durch die Einwirkung concentrirter Säuren wie Salzsäure u. Schwefelsäure, das Diazoresorufin, $C_{36}H_{18}N_4O_9$, nach der Gleichung

$$2(C_{18}H_{12}N_2O_6) - 3\,H_2O = C_{36}H_{18}N_4O_9.$$

Es erscheint als ein karminrothes Pulver, welches aus einer Lösung in conc. Salzsäure in Gestalt kleiner dunkelrother glänzender Körner sich abscheidet. In Wasser, Alkohol und Aether ist es kaum löslich, in Schwefelsäure löst es sich mit

carmoisinrother Farbe, in Alkalien ebenfalls; letztere Lösung zeigt, mit Wasser verdünnt, eine prachtvolle zinnoberrothe Fluorescenz.

Diazoresorcin und Diazoresorufin geben mit Zinn und Salzsäure erwärmt das salzsaure Salz einer Hydroverbindung des Diazoresorufins, das salzsaure Hydro-Diazoresorufin, $C_{36}H_{18}N_4O_9H_{12}+3\,HCl$; es krystallisirt in meergrünen silberglänzenden Blättchen, die an der Luft die Farbe und den Kupferglanz des sublimirten Indigblaues annehmen. In einem Luftstrome erwärmt oder durch oxydirende Mittel, wie Kaliumpermanganat, Chlorkalk, Eisenchlorid, bildet sich daraus wieder Diazoresorufin.

Ausserdem hat P. Weselsky noch zwei andere farbige Abkömmlinge aus dem Diazoresorcin dargestellt, von denen das eine ein veilchenblauer, das andere ein purpurrother Farbstoff ist. Beide zeigen ferner eine ausgezeichnete Fluorescenz, die sich bei dem ersten in ammoniakalischer Lösung auch auf Seide übertragen lässt.

*β.* Die Tetrazoverbindungen. Behandelt man Diazoresorcin mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich salpetersaures Tetrazoresorcin, $C_{18}H_6N_4O_6, 3\,NO_3$, in granatrothen Nadeln mit metallischem Reflex, die sich leicht in Wasser, Alkohol u. Aether zu indigblauen Lösungen lösen.

Aus dem Diazoresorufin bildet sich mit Salpetersäure das salpetersaure Tetrazoresorufin, $C_{36}H_6N_8O_9, 6\,NO_3$, ein Salz von dem Ansehen des Kaliumpermanganates, dessen Lösungen in Wasser, Alkohol und Aether gleichfalls der Chamäleonlösung ähnlich sind.

Aus diesen Tetrazoverbindungen entsteht als Finalproduct der Einwirkung von Salzsäure und Zinn das salzsaure Salz eines neuen Körpers, das Hydroimidotetrazoresorufin, $C_{36}H_{28}N_{14}O_9$, eine etwas vergängliche Substanz, die ebenfalls prächtige Farbenerscheinungen zeigt.

Neben den von Weselsky dargestellten Resorcinfarben nehmen die von Malin (Ann. d. Chem. u. Pharm. 188. 79), J. Grabowski und Ad. Baeyer (Berichte der Deutsch. chem. Ges. 1871. 662 und Jahresber. 1871. 783) aus Resorcin und Phtalsäureanhydrid erhaltenen eine hervorragende Stelle unter den farbigen Derivaten des Resorcins ein. Es ist mit ziemlicher Gewissheit vorauszusehen, dass mit der Zeit aus dem Resorcin die Farbstoffe der Farbhölzer, Hämatoxylin und Brasilin synthetisch dargestellt werden, während man noch bis vor ganz kurzer Zeit umgekehrt das Brasilin als das beste Material zur Herstellung des Resorcins bezeichnete. Erhitzt man (nach Ad. Baeyer u. E. Fischer) Resorcin mit Phtalsäureanhydrid bis auf 195 bis 200°, so entsteht das Phtaleïn des Resorcins oder das Fluoresceïn, $C_{10}H_{12}O_5$:

$$\underbrace{2(C_6H_4(OH)_2)}_{\text{Resorcin}} + \underbrace{C_8H_4O_3}_{\text{Phtalsäure}} = \underbrace{C_{20}H_{12}O_5}_{\text{Fluoresceïn}} + 2\,H_2O$$

in kleinen dunkelbraunen Krystallen krystallisirend, deren ammoniakalische Lösung besonders durch eine prachtvolle grüne und äusserst intensive Fluorescenz charakterisirt ist. Fluoresceïn färbt (M. Reimann, Färberzeitung 1875. 314) Seide schön gelb und bildet einen wirklichen gelben Farbstoff. Die Färbung geschieht unter Zusatz von Essigsäure und Eintröpfeln der ammoniakalischen Fluoresceïnlösung. Taucht man die so gelb gefärbte Seide in schwaches Bromwasser, so verwandelt sich die gelbe Farbe der Seide in Roth.

Durch Bromirung des Fluoresceïns entsteht ein neuer Körper, das Tetrabromfluoresceïn:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_5}_{\text{Fluoresceïn}} + 4\,Br_2 = \underbrace{C_{20}H_8Br_4O_5}_{\text{Tetrabromfluoresceïn}} + 4\,BrH$$

dessen Kaliumverbindung das Morgenroth oder Eosin (vergl. A. W. Hofmann, Ber. d. chem. Ges. 1875. 62 u. Baeyer, ebd. 1875. 146) bildet, welches von allen Resorcinderivaten vorläufig das interessanteste u. wichtigste ist. (D. Ind.-Z. 1875. 463.)

# Kleine Mittheilungen.

**Copiren von Maschinen- und sonstigen Zeichnungen**; von H. Schwarz. Von Paris aus wird ein photographisches Copirpapier in den Handel gebracht, welches die Schattenlinien der Zeichnungen in Weiss auf dunkelblauem Grunde darstellt. Man soll die Zeichnung einfach über das Copirpapier ausbreiten, mit einer Glasplatte bedecken und ca. 10 Minuten dem Sonnenlichte aussetzen. Die Copie wird durch einfaches Auswaschen mit reinem Wasser fixirt. Der blaue Grund besteht, wie die Analyse zeigte, aus Berliner, richtiger Turnbullblau. Die Methode der Darstellung ist also einfach die schon vor mehreren Jahren vom Vf. angegebene, und beruht auf der Reduction des oxalsauren Eisenoxydes durch das Sonnenlicht und der Bildung von Turnbullblau aus dem entstehenden Eisenoxydul und rothem Blutlaugensalz. Es wurde Eisenchlorid mit Ammoniak zersetzt und das ausgewaschene Eisenoxydhydrat dann mittels 3 Aequ. Oxalsäure aufgelöst. In gleicher Art wurde rothes Blutlaugensalz, das frisch bereitet und frei von gelbem Blutlaugensalz gefunden war, aufgelöst. Auf 1 Aeq. rothes Blutlaugensalz muss man 3FeO haben; 2 Aeq. rothes Blutlaugensalz und 3 Aeq. oxalsaures Eisenoxyd werden nach der Reduction des letzteren zu Eisenoxydul sich geradeauf zersetzen. Durch vorhergehende Analyse der Eisenchloridlösung und Abwiegen der Oxalsäure und des rothen Blutlaugensalzes erhielt man die normalen Lösungen: 31,7 Grm. rothes Blutlaugensalz wurden zu 500 C.-C. gelöst. Die Eisenchloridlösung enthielt 2,8 Grm. Eisen in 50 C.-C. Zur Lösung des aus diesem Volum gefällten Eisenoxydes wurden 9,45 Grm. krystallisirte Oxalsäure abgewogen und die damit hergestellte Lösung ebenfalls auf 500 C.-C. gebracht. Es wurden dann 300 C.-C. der Eisen- und 100 C.-C. der Blutlaugensalzlösung gemischt, was natürlich Alles bei Abhaltung des Tageslichtes geschah, dann das Papier mit der Mischung getränkt, oder vielmehr in der Kasette auf der Flüssigkeit schwimmen gelassen, dann getrocknet und unter einer Linearzeichnung in einem Copirrahmen der Sonne exponirt. Das Bild zeigte sich nach etwa $^1/_4$ Stunde Beleuchtung genügend entwickelt. Durch Ausziehen der unzersetzten Salze mit reinem Wasser wurde es fixirt. Der Erfolg war bei den ersten Versuchen nicht ganz so gut als bei den französischen Proben, zeigte indessen doch, dass dieselbe Methode *in beiden* Fällen zu Grunde lag. (Pol. J. **218**. 61.)

**Mittheilungen aus der chemischen Fabrik auf Actien (vormals E. Schering).** *Kaliumsulphocarbonat* (Reblaussalz). Dieses von Dumas zur Vertilgung der Phylloxera empfohlene Salz liefern wir sowohl in concentrirter wässeriger Lösung, als auch in gelben Krystallen, letztere sind indess wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit zur Anwendung wenig geeignet. Bei der Zersetzung, welche das Salz im Erdreiche der Weinberge erleidet, entstehen langsam und stetig Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, von denen letzterer wegen seines schädlichen Einflusses auf die Vegetation als unangenehme Beigabe betrachtet werden muss.

*Kaliumäthylodisulphocarbonat* (Xanthogensaures Kali). Neuerdings ist dieses Präparat an Stelle des Kaliumsulphocarbonates von Th. Zöller u. E. A. Grete empfohlen worden, und bietet es anscheinend dem obengenannten Salze gegenüber wesentliche Vortheile. Zunächst tritt bei der Zersetzung im Erdreiche kein Schwefelwasserstoff, sondern nur Schwefelkohlenstoff gasförmig auf, und ferner ist es leicht in fester Form darzustellen und in dieser viel beständiger als das Sulphocarbonat. Das xanthogensaure Kali bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver von eigenthümlichem Merkaptangeruche, welches in Wasser und Alkohol leicht und mit gelber Farbe löslich ist. Zöller u. Grete schlugen später noch für gleiche Zwecke die Verwendung des Kaliumamyloxanthogenats vor. Wir konnten dasselbe bisher nicht krystallisirt, sondern nur als eine breiförmige Masse darstellen.

*Lithium benzoicum*. Bekanntlich findet das kohlensaure Lithium zur Entfernung der Gichtknoten (harnsaurer Kalk) eine ziemlich ausgedehnte Anwendung. Die geringe Löslichkeit des Lithiumcarbonates lässt es aber wünschenswerth erscheinen, dasselbe durch ein anderes Salz zu ersetzen, welches leichter löslich ist und dessen Säure innerhalb des Körpers ein leicht lösliches Kalksalz bildet. Von dieser Auffassung ausgehend, haben einige Aerzte das benzoësaure Lithium zu medicinischen Zwecken empfohlen; sie stützen sich hierbei auf die Thatsache, dass die Benzoësäure sich im Organismus in Hippursäure verwandelt, dass diese mit Kalk ein leicht lösliches Salz bildet und dass Lithium mit Harnsäure ebenfalls eine leicht lösliche Verbindung eingeht. Das benzoësaure Lithium ist leicht in Wasser und schwer in Alkohol löslich, in Aether dagegen unlöslich. Die wässerige Lösung krystallisirt ziemlich schwierig und liefert eingedampft ein leichtes weisses Pulver, welches schwach nach Benzoësäure riecht. Wir bringen das Salz vorläufig in dieser Form in den Handel.

*Phenolum absolutum* (Acidum carbolicum pur. absolut., nicht mit der secunda Flocken-Carbolsäure zu verwechseln). Nachdem wir schon seit längerer Zeit eine möglichst reine Carbolsäure in erstarrtem Zustande (dem Eisessig ähnlich) dargestellt haben, liefern wir dieselbe jetzt auch in grösseren, nadelförmigen, schneeähnlichen Krystallen, welche vollkommen chemisch rein und ganz weiss sind und daher als Phenol. absolut. bezeichnet werden können. Sie lösen sich im 20-fachen Gewichte Wassers völlig klar und bleiben selbst nach längerer Aufbewahrung farblos, und ihr Schmelzpunkt sowohl (34—35°), als auch ihr sehr constanter Siedepunkt (188°) bürgen für die vollkommene Abwesenheit der Cresylsäure. Viele Aerzte verordnen eine 5-proc. Lösung der Carbolsäure, die Phar-

makopöe verlangt von letzterer indess nur, dass sie sich in 50—60 Theilen Wasser löst, daher sind manche Klagen von den Aerzten laut geworden, dass die von ihnen verschriebene 5-proc. Lösung milchig oder sogar mit ölartiger Ausscheidung (Kresylsäure) versehen sei. Die Anwesenheit dieser letzteren Säure, welche schwer löslich ist und fein vertheilt in kleinen Tröpfchen die milchige Trübung, bei grösseren Mengen neben dieser eine ölartige Abscheidung verursacht, kann unter Umständen sehr schädlich werden, z. B. wenn die Carbolsäure zum Einspritzen in die Ohren etc. verwendet werden soll.

*Acidum salicylicum.* Die in unseren früheren Mittheilungen ausgesprochene Erwartung, dass die Salicylsäure einer ausgedehnten und vielseitigen Verwendung entgegengehe, hat sich zwar vielfach bestätigt, wie jedoch bei jeder neuen Substanz, welcher sich plötzlich eine weite Perspective eröffnet, allzu hoch gespannte Erwartungen nicht immer in Erfüllung gehen, so war dies auch bei der Salicylsäure der Fall. Es sind Arbeiten veröffentlicht worden, welche den ersten von KOLBE erhaltenen positiven Resultaten durchaus widersprechen, indessen liegt der Grund dafür hauptsächlich darin, dass bei den verschiedenen Verwendungen der Salicylsäure gewisse Vorsichtsmaassregeln zu beobachten sind, ohne welche die beabsichtigte Wirkung nur schwach oder gar nicht eintritt. Bei der technischen Verwendung der Salicylsäure ist besonders darauf zu achten, dass dieselbe stets in freiem Zustande vorhanden ist. Es wirken nicht allein kaustische und kohlensaure Oxyde, sondern auch, wie namentlich KOLBE gezeigt hat, verschiedene Salze mit alkalischer Reaction (phosphorsaures Natron, Borax etc.) bindend auf dieselbe, so dass bei Gegenwart dieser Körper bedeutend grössere Mengen des Antisepticums nothwendig sind, als bei Abwesenheit derselben. Für die Conservirung von Fleisch hat KOLBE die demnächstige Veröffentlichung einer rationellen Methode versprochen. Bei dem fortwährend steigenden Consum der Salicylsäure wachsen auch die Anforderungen, welche an die Reinheit derselben gestellt werden, und wir haben uns daher bemüht, neben dem alten amorphen ein neues, vollständig reines Präparat darzustellen. Dies ist uns durch sorgfältiges Umkrystallisiren gelungen. Unsere krystallisirte Salicylsäure besteht aus zarten, dem Chininsulphat ähnlichen Nadeln, ist ganz weiss, geruchlos und in Wasser und Alkohol völlig klar, ohne Färbung löslich, was ihre grosse Reinheit hinreichend beweist. Auch stellen wir eine sublimirte Säure von besonders schönem Aussehen, mit schwach aromatischem Geruch, in seideglänzenden Krystallhaufen dar, welche sich jedoch, da ihre Darstellung mit bedeutendem Materialverlust verknüpft ist, ziemlich hoch im Preise calculirt.

*Salicylsaure Salze.* Obgleich schon früher und namentlich durch die neuesten Versuche von KOLBE dargethan ist, dass gebundene Salicylsäure keine antiseptischen Wirkungen ausübt, so dürften verschiedene ihrer Salze sich dennoch zur medicinischen Anwendung eignen, da die Wirkung derselben innerhalb des Organismus eine wesentlich andere zu sein scheint, als ausserhalb desselben. Besonders ist die Aufmerksamkeit der Aerzte neuerdings durch C. MOELLI auf das

*Natrum salicylicum* gelenkt worden, welches, nach ausgedehnten Versuchen, die in der Rostocker Klinik unternommen worden sind, die Eigenschaften eines Antifebrile in hohem Grade besitzt und in einzelnen Fällen sogar das Chinin übertraf. Unser Natrum salicylicum ist ein weisses Pulver, welches sich in Wasser leicht und klar mit schwach gelblicher Farbe löst. Da es aus reinster Salicylsäure dargestellt wird, ist es vollkommen frei von brenzlichen Producten u. von überschüssigem kohlensauren Natron, demnach nicht mit dem rohen Salicylat zu verwechseln, welches zur Darstellung der Salicylsäure dient. Die Dosis dieses Medicamentes beträgt nach der angeführten Quelle 5,0 Grm., und es kann diese Gabe schon nach wenigen Stunden wiederholt werden, wodurch eine verhältnissmässig bedeutend gesteigerte Wirkung erzielt wird.

*Chininum salicylicum.* Dasselbe wurde früher von uns als amorphes, nur in Alkohol, nicht in Wasser lösliches Pulver dargestellt, später ist es von JULIUS JOBST in prismatischen Krystallen erhalten. Wir liefern dieses Salz jetzt ebenfalls in Krystallen, und zwar in feinen, weissen, leichten Nadeln, die mit dem Chinin. sulfuric. grosse Aehnlichkeit haben. Die Versuche, welche von verschiedenen Aerzten mit dem salicylsauren Chinin gemacht sind, müssen günstige Resultate gegeben haben, da die Nachfrage nach diesem Artikel von Monat zu Monat stärker geworden ist.

*Aethylidenchlorid.* Es musste auffallen, dass trotz der vorzüglichen Wirkungen, welche diesem im Jahre 1870 von LIEBREICH zuerst angewandten neuen Anästheticum nachgerühmt wurden, sein Consum ein so geringer blieb. Aus competenter Quelle erfahren wir, dass sich bei seiner Anwendung häufig unangenehme Nachwirkungen einstellten, welche von den Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Präparates herzurühren scheinen. Dieses veranlasste uns daher, Versuche zur Herstellung des chemisch reinen Aethylidenchlorides anzustellen; solche sind uns gelungen. Durch sorgfältiges Trocknen, sowie durch genaueste Fractionirung haben wir bei der Destillation ein Product erhalten, welches man als völlig rein betrachten kann, u. über dessen Wirkung gegenwärtig medicinische Untersuchungen im Gange sind, auf welche hinzuweisen wir uns vorläufig begnügen müssen, deren Ergebniss wir aber später ausführlicher mittheilen werden.

*Zincum hypermanganicum.* Diese Verbindung, die erst vor kurzer Zeit zur medicinischen Anwendung empfohlen wurde, und deren Reindarstellung zu Anfang einige Schwierigkeiten machte, findet immer mehr allgemeine Anwendung, denn die Nachfrage darnach ist ziemlich bedeutend geworden. Wir haben nun durch die Erfahrungen, die wir bei der Darstellung gemacht, manche Vortheile gefunden und können dieses Salz in trockenen Krystallplatten oder in Solution, chemisch

rein, zu wesentlich billigeren Preisen anbieten; daher ist zu erwarten, dass dasselbe weite Verbreitung und Anwendung finden wird. (Pharm. C.-H. 16. 369.)

## Technische Notizen.

**Ueber die Anwendung des Wasserglases zur Wollwäsche,** von H. Grothe. Es wird jetzt in vielen Gegenden mit grösstem Vortheile zur Wollwäsche Wasserglas angewendet. Zu beachten ist nun, dass die Temperatur des Wassers und Wasserglases zur Wollwäsche höher sein darf, wie bei der Behandlung mit Seife und Soda. Für die Wollwäsche im Leviathan giebt man in's erste Bad, in welches die Stoffe eingeweicht werden, nur Wasserglas statt Soda, in's zweite Bad die Hälfte des sonst gewöhnlichen Quantums Soda oder Seife. Sehr anzurathen ist es, die Brühe vorher gut abzuwalzen, bevor die Wolle in der Waschmaschine kalt ausgewaschen wird, da man die Waschbrühe, wenn sie nur warm erhalten wird, doppelt so lange benützen kann, wie Soda oder Seifenbrühe. Die Wolle erscheint mit Wasserglas gewaschen immer weisser, offener u. auch weicher, Letzteres jedoch nur, wenn die Wolle vor der kalten Auswaschung gut abgedrückt worden ist. Wolle, welche mit Wasserglas gewaschen und vor der kalten Auswaschung immer gut abgedrückt wurde, ist unbedingt viel reiner, nimmt die Farbe viel rascher und schöner auf und schwefelt sich viel weisser. Dieselbe Erfahrung macht man auch bei wollenen Garnen, welche entfettet werden sollen. Ein einfaches Hin- und Herbewegen in sehr heisser Wasserglaslösung (wenn die Wolle mit Mischung von Carragheenlösung gefettet ist, so muss etwas Soda dem Wasserglase zugesetzt werden) und Umdrehen des Stranges am Stocke, dann nochmaliges Auf- und Abbewegen an dem Stocke in obiger heisser Auflösung, endlich Abwalzung oder auch gute Ausdrehung des Stranges und Abspülung in kaltem Wasser genügt, um auf diese einfache Weise einen nicht allein für das äussere Ansehen wunderschönen unverfilzten, rein gewaschenen Strang zu erhalten, sondern das Garn ist sogar viel reiner gewaschen als mit Soda und Seife, Ammoniak etc. Macht man z. B. einen Vergleich hiermit, indem man einen Strang Garn mit Wasserglas u. einen anderen mit Seife etc. gewaschenen, zur gleichen Zeit in ein Anilinbad bringt, so zeigt sich, dass der mit Wasserglas gewaschene Strang im Viertel der Zeit die Farbe viel schöner u. reiner aufgenommen hat, wie der mit Seife gewaschene; werden ferner beide gefärbte Stränge später der Sonne ausgesetzt, so ergiebt sich, dass die Farbe des mit Wasserglas gewaschenen Stranges weit haltbarer bleibt.

Da Wasserglas nie filzt, so ist es zur Tuchwalke nie zu gebrauchen. Jedoch würde man kein besseres Reinigungsmittel zum Auswaschen der Tücher vor der Walke finden können, als wenn man die Auflösung des Wasserglases in warmem Wasser mittels einer Giesskanne an die Tücher bringt, während sie in der Waschmaschine über die Walzen gehen. Die Tücher dürfen aber nicht eher kalt ausgewaschen werden, als bis das Fett vollständig durch die Waschmaschine entfernt ist; im Gegentheile, sie müssen vorher noch durch etwas reines warmes Wasser laufen, das man in die Waschmaschine gegossen hat. Die schmutzige Brühe lässt man ablaufen, indem man die Tücher mit warmem Wasser aus der Giesskanne begiesst; ist sie vollständig entfernt, so wird mit kaltem Wasser nachgespült. Diese ganze Manipulation des Auswaschens der Tücher erfordert keine halbe Stunde, da der Fettschmutz mit etwas Wasserglas sofort ganz gelöst wird. — Die unechten Farben werden noch weniger von Wasserglas angegriffen als von Seifen, nur Cochenille würde als thierische Farbe sofort verschwinden. (Deutsche Polyt. Ztg.; Must.-Ztg. 24. 340.)

**Bereitung einer guten Copirtinte aus Campecheholz-Extract.** Eine genügende Portion, etwa 250 Grm. südamerikanisches Campecheholz-Extract, wie solches in dem Engroshandel bezogen wird, wird gröblich zerkleinert und mit einigen Pfunden Wasser, ca. 3 Kilo destillirtem Wasser, in einer Tincturen-Ansatz-Flasche übergossen und so lange stehen gelassen, bis das Wasser vollkommen mit den in Wasser löslichen Farbextracten gesättigt ist. Es wird darüber 8 bis 14 Tage in Ansatz zu bringen sein. Die behutsam vom Bodensatze abgegossene Farbflüssigkeit wird filtrirt und derselben ca. 20 Grm. essigsaures Mangan zugesetzt, welches man sich durch Wechselzersetzung von essigsaurem Baryt und kohlensaurem Mangan oder durch Auflösen von letzterem in Essigsäure, Verdampfen der Lösung und Krystallisirenlassen des Salzes selbst bereiten kann. Ist also dieses Salz, gelöst in wenigen Theilen destillirtem Wasser, der Campecheextract-Lösung zugegeben worden, so nimmt man eine gehörige Mischung mittels Umschütteln vor und tröpfelt so lange essigsaure Eisenlösung hinzu, bis eine intensive veilchenblaue Farbbildung vor sich geht. Es gehört eine gewisse Aufmerksamkeit dazu, die erforderliche essigsaure Eisenlösung hinzu zu thun, um eine schöne dauerhafte Farbe zu erzielen, andererseits auch die Farbbestandtheile in der Lösung dispensirt zu erhalten. Jedenfalls ist es praktisch, successive zu verfahren und während einiger Tage abzuwarten, wie die Nuancirung der Tinte ausgefallen ist. Dabei ist man genöthigt, die Tinte vor Lichteinfluss der Sonne zu schützen, indem die Sonnenstrahlen eine Farb-Modification in Roth hervorbringen. Rathsam ist es zugleich, nicht für Zusammenhalten der Farbstofftheile die Tinte mit Gummi arabicum zu verdicken, da dadurch leicht bassorinsaure Eisensalze gebildet werden. Besser ist es dagegen mit Dextrin- oder Zuckerlösung dies zu bezwecken. Uebrigens eignet sich diese Mischung hauptsächlich nur als Copirtinte. (Ind.-Bl. 12. 441.)

**Fässer aus Cäment als Lagerfässer**; nach L. Bollert. Vf. hat mit Vortheil statt der hölzernen Fässer solche aus Cäment construiren lassen. Dieselben waren unmittelbar in die Mauer eingebaut und nach Schablonen aus Cäment gegossen. Nach genügender Erhärtung wurden sie zuerst mit Wasser und dann mit Wein gefüllt. Bei der ersten Füllung erwies sich der Cäment noch nicht völlig neutralisirt, indem der Wein schon nach wenigen Tagen seine Säure fast vollständig einbüsste. Dagegen hatte sich schon nach etwa 14 Tagen an den Wänden eine starke Weinkruste angesetzt. Bei einer zweiten Füllung mit gutem Weine zeigte sich durchaus keine bemerkbare Veränderung mehr. Hiernach entschloss sich Vf. sämmtliche hölzernen Lagerfässer aus seinem Keller zu entfernen und dafür Cämentfässer herzustellen. Es wurde so im Ganzen ein Rauminhalt von 1050 Hektoliter hergestellt, während er an hölzernen Fässern kaum die Hälfte placiren konnte. Die gemachten Versuche über Neutralisiren des Cämentes hatten inzwischen so günstige Resultate ergeben, dass man im Herbste den ganzen Keller ohne Bedenken mit neuem Weine füllte. Es war während der Gährung auch nicht die geringste Verschiedenheit von gleichen Weinen in hölzernen Fässern bemerkbar. Auch die Abklärung ging vollständig normal vor sich; dagegen zeigte sich eine ganz unbedeutende Einbusse an Säure und eine etwas stärkere Weinsteinkruste als bei hölzernen Fässern. Bei stärkerer Füllung mit alten Weinen hat Vf. nicht die geringste Spur einer ungünstigen Wirkung wahrgenommen, so dass er sich im folgenden Jahre entschloss, auch in einem zweiten Keller die gleiche Aenderung vorzunehmen. Als Vorzüge der Cämentfässer hebt er hervor: grosse Raumersparniss; grössere Solidität ohne Reparaturkosten, sogar bei Feuersgefahr u. Ueberschwemmungen; geringe Schwindung des Inhaltes; Erleichterung der Kellerarbeit, weil die Fässer, welche ganz wie die hölzernen mit Unschlitt eingezogen werden, ohne Hebung derselben auslaufen, sich kein Schwamm ansetzt, weniger Kellerfeuchtigkeit vorhanden ist und daher auch weniger verdorbene Luft und Fäulniss entsteht; geringere Temperaturwechsel, weil die Luft nur vorn und oben Zurtitt hat; und schliesslich zu Allem noch geringere Herstellungskosten. (Deutsch. Weinztg.; Pol. J. **218.** 84.)

**Anfertigung von künstlichem Pergament und Pergamentschiefer**, nach J. G. Kugler. Sogen. künstliches Pergament stellt K. durch Ueberziehen von dauerhaftem Papierstoffe oder von Webstoff (dünnem Baumwollenstoffe, wie er zur Fabrication der sogen. englischen Buchbinderleinwand verwendet wird) mit Eiweiss oder Blutserum her, welche letztere dann durch Wärme coagulirt werden. Dieses Fabrikat ist zunächst zum Ueberziehen von Etuis, Papp- und Buchbinderarbeiten bestimmt und soll sich dadurch auszeichnen, dass es wasserdicht, mit Wasser leicht zu reinigen und dauerhafter ist als alle bisherigen derartigen Stoffe. Die in sogen. Pergamentpapier umzuwandelnden Stoffe werden beliebig gefärbt und dann mit Milchstärke (?) behandelt. Dadurch wird der Stoff weich gehalten und so gedeckt, dass der Untergrund von dem späteren Ueberzuge vollständig isolirt wird. Hierauf werden die Stoffe mit Eiweiss oder Blutserum behandelt u. endlich in eine Dampfhitze bis zu 150°C. gebracht, damit das Eiweiss coagulirt. Der Dampfofen, in welchem dieser Process vorgenommen wird, ist ein längliches Viereck mit einem dachähnlichen Aufsatze, vorn mit einer genau schliessenden Thüre versehen. Um diesen Ofen geht ringsum ein durch Kanäle mit dem inneren Raume verbundener Mantel. Wird der heisse Dampf in den Ofen eingelassen, so gestatten Ventile den Ablauf des Condensationswassers, und Schutzflächen bewahren den innen befindlichen Stoff vor nassen Niederschlägen, so dass nur der heisse trockne Dampf seine Wirkung bei der Coagulation äussern kann. Der abziehende Dampf geht durch die Kanäle in den Mantel, um auch diesen zu heizen und so den wässerigen Niederschlag zu vermindern, und zugleich einen höheren Hitzegrad im innersten Raume des Ofens zu ermöglichen.

Sogen. Pergamentschiefer als Schreibmaterial stellt Kugler in folgender Weise her. Feiner Schmirgelstaub bildet den Schleifgrund, auf welchem der Griffel abgiebt. Derselbe wird mit Mineralschwarz, Blauholzbeize und Ultramarin schwarz gefärbt, dann mit Blutserum vermischt u. ganz fein abgerieben. Ein solcher Schleifstoff lässt sich jedoch nicht reiben, wie andere Farben, weil er die Reibflächen abschleifen würde; er kann nur durch Druck fein zermahlen werden. Dazu dient eine Vereinigung von drei Walzen in verschiedener Dimension mit entsprechender Umdrehung und einer Vorrichtung, welche den Stoff immer wieder auf die Walzen bringt, damit er auf's Neue durchgearbeitet werden kann. Mit der hierdurch erzielten Masse werden die Flächen drei, auch vier Mal überzogen, jedes Mal in einer Walze geglättet, zuletzt in dem oben beschriebenen Ofen gedämpft und schliesslich wieder zwischen Walzen geglättet. (Bayer. Ind.- u Gew.-Bl.; Pol. C.-Bl. **29.** 1301.)

**Feldspathlager im Odenwalde.** Der bei Wiebelsbach i. O. als ein lagerförmiges Gangvorkommen im Gneiss auftretende Feldspath bildet eine krystallinische Masse von gelblich-graulich-weisser Färbung. Einsprengungen von Glimmer, selten von Mangangranat und etwas häufiger von kleinen Quarzkrystallen kommen vor; am Ausgehenden sind die Absonderungsflächen mit einer leicht abzuwaschenden gelben Lehmhaut überkleidet. Dieses Feldspathlager, neu aufgeschlossen und im Besitze von Mitscherlich in Darmstadt, steht in grosser Mächtigkeit und solcher Ausdehnung an, dass schon der jetzige Aufschluss eine tägliche Förderung von vielen Waggons auf Jahrzehnte hinaus mit Sicherheit gestattet, und es ist wohl unstreitig das grösste Vorkommen von Natronfeldspath, welches sich augenblicklich in technischer Ausbeute befindet. Nach einem Gutachten des Vf's. „gehört das fragliche, etwas eisenschüssige und ein wenig quarz- und glimmer-

haltige Mineral zu den Natronfeldspathen, bei denen ein Theil des Natrons durch Kalk ersetzt ist. Derselbe zeichnet sich durch eine verhältnissmässig entschieden grössere Leichtflüssigkeit unter mehreren der gerade technisch bekanntesten Feldspathe aus, welches Resultat nicht blos durch wiederholte und mehrfach abgeänderte pyrometrische Versuche festgestellt wurde, sondern auch durch Berechnungen aus der chemischen Zusammensetzung sich herausstellte. Wo man also neben weniger Reinheit die Haupteigenschaft des Feldspathes, die Schmelzbarkeit, in möglichst reichlichem Grade verlangt, ist dieser Feldspath ganz besonders zu beachten und zu empfehlen. Mittels desselben wird ein Fabrikant mit einem verhältnissmässig entschieden geringeren Aufwande von Brennmaterial sein Fabrikat herstellen, und dies wird wohl auch der hauptsächlichste Grund sein, weshalb derselbe sich in unverhältnissmässig kurzer Zeit einen so bedeutenden Absatz, namentlich bei den Mosaikplatten-Fabriken, verschafft hat." In Waggonladungen kann dieser Feldspath zu 1 Mark pro Ctr. frei Waggon Wiebelsbach — Odenwald-Bahn — von dem Grubenbesitzer bezogen werden. Proben stellt derselbe zu Diensten. (Gewerbebl. f. d. Grossh. Hessen. 1875. 31: Pol. C.-Bl. 29. 1301.)

**Ein weiterer Beitrag zur Kenntniss des Petroleum-Vorkommens in Galizien,** von Ed. Windakiewicz (vergl. C.-Bl. 1875. 16.) Durch den Fürstl. Schwarzburg-Sondershausen'schen Forstmeister in Schodnica ist Vf. in den Besitz von ununterbrochenen wöchentlichen Aufschreibungen mehrerer Jahre über die Erzeugung von Petroleum der einzelnen Schächte sowohl als der gesammten Erzeugung der „I. galizischen Boryslawer Petroleum-Compagnie" Section II gelangt.

Aus diesen Durchschnitts-Aufschreibungen hat er für die Jahre 1869 und 1870 die nachfolgende Tabelle zusammengestellt. Da auch die weiteren Jahre ein gleiches Verhältniss zeigen, so sind der besseren Uebersicht wegen blos 2 Jahre angeführt.

Erzeugung an Petroleum in Schodnica im Jahre 1869 und 1870.

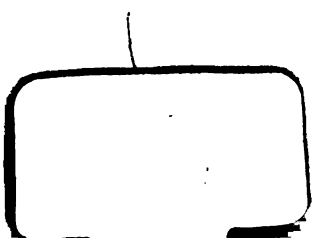
| | 1869 | 1870 |
|---|---|---|
| Januar | 54,17 Ctr. | 97,36 Ctr. |
| Februar | 88,00 | 72,60 |
| März | 108,35 | 104,50 |
| April | 116,05 | 133,65 |
| Mai | 125,30 | 164,55 |
| Juni | 134,20 | 215,60 |
| Juli | 172,70 | 177,10 |
| August | 143,00 | 179,57 |
| September | 160,00 | 201,52 |
| October | 157,30 | 163,63 |
| November | 123,20 | 161,15 |
| December | 124,40 | 155,46 |

Es stellt sich heraus, dass im Ganzen im Winter die Production, resp. der Petroleum-Zufluss am niedrigsten ist, dann steigt er und erreicht im Sommer den höchsten Stand, wo er dann wieder, wenn auch unregelmässig, bis Ende December fällt, welcher Zustand bis März andauert.

Die Ursache dieser Erscheinung dürfte in der Temperatur der Luft zu suchen sein. — Wärmere Zeit macht nämlich das Rohöl flüssiger, kältere dicker, träger, somit werden dadurch die Poren und feinen Spalten der Gesteine mehr verstopft.

Es folgt weiter daraus, dass man die Schächte und Bohrlöcher möglichst warm halten muss. Trotz einzelner Unregelmässigkeiten liegt doch in dem ganzen Zuflusse ein gewisses regelmässiges Anhalten, das länger oder kürzer, d. i. so lange dauert, bis das Petroleum an den Ausflussstellen verdickt ist und dieselben verstopft hat, wo man dann nach einem, zwei oder mehreren Jahren zu weiterem Abteufen greifen muss, welches Spiel sich dann wiederholt. (Oesterreich. Zeitschrift 23. 515.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

PERIODICAL